

(Suite)

Etude expérimentale sur les propriétés attribuées à la tuberculine de M. Koch, faite au laboratoire de médecine expérimentale et comparée de la Faculté de Médecine, par M. le professeur ARLOING, M. le Dr RODET, agrégé, et M. le Dr COURMONT, agrégé, avec 4 planches en couleurs. *(Fasc. 11)* . . . . **10** fr.

Histologie comparée des Ebénacées dans ses rapports avec la Morphologie et l'histoire généalogique de ces plantes, par Paul PARMENTIER, professeur de l'Université, avec 4 planches hors texte. *(Fasc. 12)* . . . . **4** fr.

Recherches sur la production et la localisation du Tanin chez les fruits comestibles fournis par la famille des Pomacées, par Mlle A. MAYOUX, élève de la Faculte des Sciences, 2 planches hors texte. *(Fasc. 13)* . . . . **3** fr.

Etude sur le Bilharzia hæmatobia et la Bilharziose, par M. LORTET, doyen de la Faculté de médecine, et M. VIALLETON, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Montpellier, 8 planches hors texte et 8 figures dans le texte. *(Fasc. 16)* . . . . **10** fr.

Monographie de la Faune lacustre de l'Eocène moyen. par Frédéric ROMAN, docteur ès sciences, préparat. de géologie à l'Université de Lyon, avec 3 fig. et 3 pl. hors texte. (I, *Fasc. 1er*) . **5** fr.

Etudes sur le Polymorphisme des Champignons, influence du milieu, par Jean BEAUVERIE, docteur ès sciences, prépar. de botan. Faculté des Sciences de Lyon, avec 75 gr. dans le texte. (I, *Fasc. 3*). **7** fr. **50**

L'Homme quaternaire dans le Bassin du Rhône, *Etude géologique et anthropologique*, par Ernest CHANTRE, docteur ès sciences, sous-directeur du Muséum, avec 74 figures dans le texte (I, *Fasc. 4)* . . . . **6** fr.

La Botanique à Lyon avant la Révolution et l'histoire du Jardin botanique municipal de cette ville, par M GÉRARD, professeur à la Faculté des Sciences, avec 9 fig. dans le texte et 1 pl. hors texte. *(Fasc. 23)* . . . . **3** fr. **50**

Physiologie comparée de la Marmotte, par le Dr Raphaël DUBOIS, professeur à la Faculté des Sciences. avec 119 figures et 125 planches hors texte, *(Fasc. 25)*. . . . . **15** fr.

Etudes sur les terrains tertiaires du Dauphiné, de la Savoie, et de la Suisse occidentale, par H. DOUXAMI, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Lyon, avec 6 planches hors texte et 31 figures. *(Fasc. 27)* . . . . **6** fr.

Recherches physiologiques sur l'appareil respiratoire des oiseaux, par J.-M. SOUM, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Bordeaux, avec 40 figures dans le texte. *(Fasc. 28)* . . . . . **3** fr. **50**

Résultats scientifiques de la campagne du « Caudan» dans le golfe de Gascogne (août-septembre 1895), par R. KŒHLER, professeur de zoologie à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 26)*.

Fascicule I. 1 vol. in-8° avec 6 pl. . . . . **6** fr.

Fascicule II. 1 vol. in-8° avec 11 pl. . . **6** fr.

Fascicule III. 1 vol. in-8° avec 21 pl. . . . **20** fr

Anatomie pathologique du système lymphatique dans la sphère des néoplasmes malins, par le Dr C. REGAUD, chef des travaux, et le Dr F. BARJON, préparateur d'anatomie générale et d'histologie a la Faculté de médecine (Mémoire couronné par l'Académie de médecine), avec 4 pl. hors texte. *(Fasc. 33)* . . . . **5** fr.

Recherches stratigraphiques et paléontologiques dans le Bas-Languedoc, par Frédéric ROMAN, docteur ès sciences, préparateur de géologie à la Faculté, avec 40 figures dans le texte et 9 planches hors texte. *(Fasc. 34)*. . . . . . **8** fr.

Étude du champ électrique de l'atmosphère, par Georges LE CADET, docteur ès sciences, assistant à l'Observatoire de Lyon, 3 fig. et 10 pl. dans le texte. *(Fasc. 35)* . . . . **6** fr.

Les formes épitoques et l'Évolution des Cirratuliens par Maurice CAULLERY, maître de confér. à la Faculté des Sciences, et Félix MESNIL, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, 6 pl. hors texte. *(Fasc. 39)*. . . . . **7** fr. **50**

Etude géologique et paléontologique du Carbonifère inférieur du Mâconnais, par A. VAFFIER, docteur en médecine et docteur ès sciences, avec 11 figures et 12 planches hors texte. (I, *Fasc. 7)*. . **8** fr.

Contributions à l'Embryologie des Nématodes, par A. CONTE, docteur ès sciences, prépar. de Zoologie à l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 8)*. **5** fr.

Contributions à l'étude des larves et des métamorphoses des diptères, par C. VANEY, docteur ès sciences, agrégé des sciences naturelles, chef des travaux de Zoologie à l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 9)* . . . . **6** fr.

Contribution à l'étude de la classe des Nymphéinées, par J.-B.-J. CHIFFLOT, docteur ès sciences naturelles, licencié ès sciences physiques, chef des Travaux de Botanique à la Faculté des sciences, sous-directeur du Jardin botanique de la Ville, avec 214 figures intercalées dans le texte. (I, *Fasc. 10)* . . . . **7** fr. **50**

Monographie géologique et paléontologique des Corbières orientales, par Louis DONCIEUX, docteur ès sciences, Collaborateur auxiliaire au service de la carte géologique de France, avec 69 figures dans le texte, 7 planches hors texte et une carte géologique. (I, *Fasc. 11)* . . . . . . **8** fr.

Contribution à l'étude des composés diazoamidés, par Louis MEUNIER, docteur ès sciences, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 13)* . . . . **5** fr

Etude stratigraphique et paléontologique sur la Zone à Lioceras concavum du Mont d'Or lyonnais, par Attale RICHE, docteur ès sciences, chargé d'un cours complémentaire de Géologie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon, avec 7 figures dans le texte et 11 planches hors texte (I, *Fasc. 14)* . . . . **7** fr. **50**

Catalogue descriptif des Fossiles nummulitiques de l'Aude et de l'Hérault — PREMIÈRE PARTIE : **Montagne noire et Minervois,** par Louis DONCIEUX, docteur ès sciences, préparateur-adjoint au Laboratoire de géologie de la Faculté des sciences de Lyon ; en collaboration avec MM. J. MIQUEL et J. LAMBERT, avec 3 figures dans le texte et 5 planches hors texte (I, *Fasc. 17)* . . **6** fr.

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 39375

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
NOUVELLE SÉRIE
I. *Sciences, Médecine.* — Fascicule 18.

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE M. LE PROFESSEUR GOUY

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LES
CONTACTS LIQUIDES

PAR

A.-M. CHANOZ
Docteur ès Sciences Physiques,
Docteur en Médecine,
Pharmacien de 1re classe,
Ex-préparateur de Physique à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chef de Travaux de Physique à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Lyon.





LYON
A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Rue Gentil, 4

PARIS
LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1906

ANNALES DE L'UNIVERSITE DE LYON

EN VENTE

A LYON
Alexandre REY, Imprimeur-Éditeur
4, RUE GENTIL

A PARIS
Chez les Libraires spéciaux
SUIVANTS

Librairie Arthur ROUSSEAU, 14, rue Soufflot.

Histoire de la Compensation en droit Romain, par C. APPLETON, professeur à la Faculté de droit. *(Fasc. 21)* . . . . 7 fr. 50

Caractères généraux de la loi de 1884 sur les Syndicats professionnels; justification de cette loi; réformes possibles. Etude de législation industrielle, par R. GONNARD, docteur en droit, licencié ès lettres, secrétaire à la Société d'Economie Politique, avec une Préface de M. P. PIC, professeur à la Faculté de Droit. *(Fasc. 36)* . . . 3 fr.

La Représentation des Intérêts dans les Corp élus, par Charles FRANÇOIS, docteur en droit (II, *Fasc. 2*). . . . . 8 fr

Mélanges Ch. Appleton : *Etudes d'histoire du droit* dédiées à M. Ch. APPLETON, professeur à la Facult de Droit de Lyon, à l'occasion de son XXV[e] anni versaire de professorat. (II, *Fasc. 13)*. **15** fr

Librairie Félix ALCAN, 108, boulevard Saint-Germain.

Lettres intimes de J.-M. Alberoni adressées au comte I. Rocca, ministre des finances du duc de Parme, et publiées d'après le manuscrit du collège de S. Lazaro Alberoni, par Emile BOURGEOIS, maître de conférences à l'Ecole Normale, avec un portrait et deux fac-similés. *(Fasc. 8)* . **10** fr.

Essai critique sur l'hypothèse des atomes dans la science contemporaine, par Arthur HANNEQUIN, profes. à la Faculté des Lettres *(Fasc. 14)* **7** fr. **50**

Saint Ambroise et la morale chrétienne au IV[e] siècle, par Raymond THAMIN, ancien maître de conférences à la Faculté des Lettres de Lyon, professeur au Lycée Condorcet. *(Fasc. 15)*. **7** fr. **50**

La République des Provinces-Unies, la France et le Pays-Bas espagnols de 1630 à 1650, par A. WADDINGTON, professeur à la Faculté des Lettres.
Tome I (1630-42). 1 vol. *(Fasc. 18)* . . . **6** f
Tome II (1642-50) avec deux portraits et une cart 1 vol. *(Fasc. 31)* . . . . **6** f

Le Vivarais. Essai de Géographie régionale, par Lou BOURDIN, licencié ès sciences, diplômé d'Etud supérieures d'Histoire et de Géographie, av 20 gravures et 2 graphiques dans le text *(Fasc. 37)* . . . . **6** f

Librairie Alphonse PICARD et Fils, 82, rue Bonaparte.

La doctrine de Malherbe d'après son commentaire sur Desportes, par Ferdinand BRUNOT, maître de conférences à la Faculté des Lettres de l'Université de Paris, avec 5 pl. hors texte. *(Fasc. 1[er])*. **10** fr.

Le Fondateur de Lyon, Histoire de L. Munatius Plancus, par M. JULLIEN, professeur à la Faculté des Lettres, avec une planche hors texte. *(Fasc. 9)* . . . . **5** fr.

La Jeunesse de William Wordsworth (1770-1798). **Etude sur le « Prélude »,** par Emile LEGOUIS, prof. à la Faculté des Lettres. *(Fasc. 22)* **7** fr. **50**

La Question des Dix Villes impériales d'Alsace, depuis la paix de Westphalie jusqu'aux arrêts de « Réunions » du Conseil souverain de Brisach (1648-1680), par Georges BARDOT, docteur ès lettres, professeur au Lycée et chargé de conférences à l'Université de Grenoble. (II, *Fasc. 1[er])*. **7** fr. **50**

EZÉCHIEL SPANHEIM. — **Relation de la Cour de France en 1690,** *nouvelle édition*, établie sur les manuscrits originaux de Berlin, accompagnée d'un commentaire critique, de fac-similés, et suivie de la *Relation de la Cour d'Angleterre en 1704*, p le même auteur, publié avec un index analytiq par Emile BOURGEOIS, maître de conférences l'Ecole Normale supérieure, professeur à l'Eco libre des sciences politiques. (II, *Fasc. 5)* **10** f

Histoire de l'Enseignement secondaire dans le Rhô de 1789 à 1900, par CHABOT, professeur de scien de l'éducation à l'Université de Lyon, et S. CHA LÉTY, maître de Conférences à la Faculté d Lettr. de l'Université de Lyon. (II, *Fasc. 7)*. **6** f

Bibliographie critique de l'Histoire de Lyon, depu les origines jusqu'à 1789, par Sébastien CHARLÉT professeur adjoint à la Faculté des lettres de l'Un versité de Lyon. (II, *Fasc. 9)* . . . **7** fr. 5

Bibliographie critique de l'histoire de Lyon, depu 1789 jusqu'à nos jours, par Sebastien CHARLÉT professeur adjoint à la Faculté des Lettres l'Université de Lyon. (II, *Fasc. 11)* . **7** fr. 5

Pythagoras de Rhégion, par Henri LECHAT, anci membre de l'Ecole d'Athènes, chargé de cours l'Université de Lyon, ouvrage contenant dix-hu figures dans le texte (II, *Fasc. 14)*. . . **4** f

La mention en chiffres romains qui précède le numéro du fascicule indique, pour les ouvrages parus dans Nouvelle Série, qu'ils appartiennent soit au groupe *Sciences-Médecine* (I), soit au groupe *Droit-Lettres* (II).

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LES CONTACTS LIQUIDES

Lyon. — A. REY, Imprimeur de l'Université, 4, rue Gentil. — 41305

EXEMPLAIRE N° 362

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
NOUVELLE SÉRIE
I. *Sciences, Médecine.* — Fascicule 18.

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE M. LE PROFESSEUR GOUY

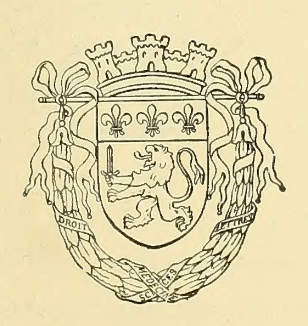
RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR LES

CONTACTS LIQUIDES

PAR

A.-M. CHANOZ
Docteur ès Sciences Physiques,
Docteur en Médecine,
Pharmacien de 1re classe,
Ex-préparateur de Physique à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chef de Travaux de Physique à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Lyon.



LYON
A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Rue Gentil, 4

PARIS
LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1906

Sur le rapport favorable de M. Depéret, doyen de la Faculté des Sciences de Lyon, et l'avis conforme du Comité des Annales, le Conseil de l'Université, dans sa séance du 10 janvier 1906, a autorisé l'impression du présent ouvrage dans la collection des *Annales de l'Université de Lyon*.

INTRODUCTION

Le présent mémoire contient l'exposé de quelques recherches expérimentales concernant :

a) Les variations de la différence de potentiel au contact d'électrolytes miscibles ;

b) L'action des membranes dans les chaînes liquides ;

c) Les phénomènes électriques de l'osmose des liquides ;

d) L'action des rayons X sur l'osmose des liquides.

Ces recherches distinctes sont reliées dans cette étude par une origine commune. Elles dérivent toutes, et dans un ordre que je ne suivrai pas pour cet exposé, d'une même expérience dans laquelle je m'étais proposé d'étudier les phénomènes électriques accompagnant l'osmose.

Ce mémoire est divisé en deux parties. Dans la première intitulée : *Variations de la différence de potentiel au contact d'électrolytes miscibles*, on étudie le phénomène électrique que j'ai mis en évidence dans des conditions particulières au contact de deux électrolytes.

La deuxième partie sous le titre : *Interposition de membranes dans les chaînes liquides* renferme, avec l'historique des diverses questions traitées, mes recherches personnelles sur le rôle des membranes de liaison dans les chaînes liquides, les

phénomènes électriques de l'osmose et l'action des rayons X sur l'osmose.

A l'occasion de ce travail, je remercie tout particulièrement mes chers maîtres, MM. les professeurs Gouy et Morat, de l'affectueux intérêt qu'ils n'ont cessé de me témoigner depuis que j'ai eu l'honneur d'être admis dans leurs laboratoires respectifs, soit en qualité de préparateur de physique à la Faculté des sciences, de chef de travaux adjoint de physiologie à la Faculté de médecine. Je les assure de ma sincère gratitude.

Je n'oublierai point mes excellents amis, MM. Thovert, maître de conférences de physique à la Faculté des sciences de Grenoble, Vaillant, agrégé, chef des travaux, et Chevassus, préparateur de physique à la Faculté des sciences de Lyon, qui se sont intéressés à mes recherches.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LES CONTACTS LIQUIDES

PREMIÈRE PARTIE

VARIATIONS DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL AU CONTACT DE DISSOLUTIONS MISCIBLES D'ÉLECTROLYTES

Considérons deux liquides quelconques A et B — qui seront le plus ordinairement deux dissolutions de substances différentes dans un même dissolvant pur tel que l'eau — amenés au contact.

En raison du mélange et de la diffusion inévitables, la séparation A | B ne pourra jamais être brusque ; il y aura toujours des couches de transition entre les liqueurs pures. La différence de potentiel V entre A et B se présente donc comme l'intégrale des différences de potentiel élémentaires qui existent entre les couches infiniment voisines, formant la zone de transition reliant A à B.

Il semble que l'on ait toujours admis sans discussion que cette différence de potentiel V ne dépend que de A et de B. Or, on peut cependant facilement prévoir que V doit être fonction de la nature de la zone de transition.

On sait, en effet, que les chaînes liquides, en général, ne suivent pas la loi des tensions de Volta, valable pour les

métaux. Par suite, l'interposition entre A et B d'une couche intermédiaire pourrait faire varier la valeur de V.

Un cas, presque toujours réalisé pratiquement, existe néanmoins, pour lequel la différence de potentiel V a une valeur bien définie et indépendante des particularités de la zone de séparation : c'est celui où la composition du liquide en chaque point de la zone de transition est exactement celle qui résulterait du mélange de A et de B.

Examinons ce cas. Considérons un point de la zone de transition. La composition du liquide en ce point est celle qui résulterait du mélange de x parties de A avec $100 - x$ parties de B.

Nous pouvons imaginer, par application du principe général de la méthode infinitésimale, que la zone de transition est constituée par des couches infiniment minces dans chacune desquelles la composition serait constante.

Soient : x et $x + dx$ les valeurs de la variable pour deux couches voisines.

Ces couches, ayant une composition différente, il doit exister entre elles une certaine différence de potentiel dv caractéristique de leur constitution chimique. Mais comme cette composition est infiniment voisine pour les deux couches, la différence de potentiel dv sera proportionnelle à la différence de concentration dx.

On pourra donc écrire : $dv = f(x)\, dx$.

$f(x)$ étant une certaine fonction de x seulement.

La différence de potentiel V entre les liquides A et B s'obtiendra en intégrant cette quantité de $x = 0$ à $x = 100$, on aura donc : $V = \int_0^{100} f(x)\, dx.$

V sera donc indépendante de la loi suivant laquelle variera x d'un point à l'autre, c'est-à-dire de la nature de la zone de transition pourvu que la condition posée soit bien observée (mélange).

Cela arrivera lorsqu'on superposera les deux liquides par ordre de densité, sans prendre de précautions minutieuses pour l'obtention d'une surface de séparation nette. On aura un mélange intermédiaire ; la différence de potentiel sera définie, caractéristique des deux liquides.

Il est à remarquer que la diffusion interviendra, en général, pour établir une transition n'obéissant pas à la condition posée, grâce à l'influence des vitesses inégales de diffusion des corps dissous. Pour le montrer sans calculs dans un cas simple, imaginons que A soit de l'eau pure et B une dissolution aqueuse de deux corps C_1 et C_2, diffusant avec des vitesses bien différentes. Si la zone de transition résultant du mélange initial est très mince, il se formera bientôt une couche où le rapport des quantités de C_1 et de C_2 sera très différent de ce qu'il est dans B, et où, par suite, la composition sera très différente de celle qui résulterait d'un mélange de A et de B en proportions quelconques.

Dans les cas usuels, la diffusion produira un effet analogue mais moins saillant. Il est bien clair, du reste que cet effet de la diffusion apparaîtra d'autant plus vite que la couche de transition entre les deux liquides sera plus mince au début de l'expérience. Cet effet deviendra insensible, au contraire, si la couche de transition est épaisse. Nous verrons bientôt que, dans mes expériences où se produit une surface de séparation des liquides aussi nette que possible, le rôle de la diffusion se montre très évident. L'étude de ce fait constitue un des points principaux de ce travail.

Remarquons enfin que la condition posée pour le cas du mélange est toujours satisfaite si A et B sont des liquides purs et non des dissolutions. Il en est encore de même si A et B sont des dissolutions aqueuses d'un même corps pur non hydrolysable ; mes expériences me l'ont prouvé absolument. Dans ces deux cas, la composition des couches de transition correspond toujours exactement en effet à celle qui résulterait d'un mélange de A à B.

Les pages suivantes contiennent l'exposé de mes recherches qui confirment en tous points ces prévisions théoriques et prouvent que, sauf dans certains cas que nous venons d'examiner, la différence de potentiel au contact de deux liquides dépend de la façon dont s'opère leur contact direct.

Le premier chapitre consacré à l'analyse du phénomène électrique présenté, dans certaines conditions, au contact de l'eau pure et d'une dissolution de sulfate de cuivre, montrera les diverses phases de ces recherches. Dans le deuxième chapitre sont réunis, avec l'exposé de la technique employée, les résultats d'un grand nombre d'essais sur des dissolutions d'électrolytes divers.

CHAPITRE PREMIER

Etude d'un phénomène électrique constaté, dans certaines conditions, au contact de l'eau pure et d'une dissolution de sulfate de cuivre.

Au moyen d'une dissolution aqueuse de sulfate de cuivre de densité 1192, réalisons la chaîne suivante[1] :

$$Zn \mid SO^4Zn \mid SO^4Cu \underset{[1]}{\mid} H^2O \underset{[2]}{\mid} SO^4Cu \mid SO^4Zn \mid Zn$$

symétrique pour les concentrations. Tous les contacts liquides sauf [1] auront lieu par superposition directe suivant les densités.

Le contact [1] sera produit en faisant écouler SO^4Cu par un tube de verre étroit dans une grande masse d'eau distillée déjà reliée en [2] à l'autre chaînon SO^4Cu.

Si les extrémités de la chaîne sont réunies à un électromètre capillaire, on constate dans ces conditions une différence de potentiel dans le circuit. Quelle est son origine?

1° En réunissant directement par un siphon les deux chaînons SO^4Cu, on ne trouve plus de différence de potentiel dans le circuit : le phénomène électrique constaté *dépend donc de l'existence des contacts* $SO^4Cu \underset{[1]}{\mid} H^2O$; $H^2O \underset{[2]}{\mid} SO^4Cu$.

2° Si en [1] on fait un contact $SO^4Cu \mid H^2O$ comparable à [2] c'est-à-dire par simple superposition des liquides par ordre

[1] Toutes les fois que l'on écrira seulement le symbole chimique d'un composé, on aura en vue une dissolution aqueuse de ce corps. SO^4Zn ; SO^4Cu veulent dire : solution de sulfate de zinc, solution de sulfate de cuivre.

des densités, le circuit ne décèle plus de courant électrique. *Le courant résulte donc de la dissymétrie créée par l'écoulement.*

3° *Quincke*[1] a démontré que l'écoulement de certains liquides au travers de divers diaphragmes poreux : biscuit, soie, toile de lin, ivoire, verre, sable, diverses essences de bois, soufre, talc, graphite, charbon, mousse de platine, etc., donnait une force électromotrice proportionnelle à la pression qui fait filtrer le liquide : eau pure, dissolutions aqueuses.

Le phénomène observé dans notre expérience serait-il celui de Quincke? Pour le savoir instituons les expériences suivantes :

a) On provoque l'écoulement de SO^4Cu dans SO^4Cu de même concentration : 1° Par simple dénivellation des vases que réunit un siphon de grosseur variant dans différentes expériences ; 2° par l'action d'une pression d'air atteignant 25 centimètres de mercure dans certains essais. Dans de telles conditions, il ne se produit aucun flux électrique appréciable.

b) Dans la chaîne $SO^4Cu \underset{[1]}{|} H^2O \underset{[2]}{|} SO^4Cu$ produisons l'écoulement en [1] sous des pressions croissantes. Le phénomène électrique constaté est, dans de certaines limites sur lesquelles on insistera plus loin, indépendant de la pression.

De tout cela résulte qu'il *s'agit d'un autre phénomène que celui de Quincke.*

4° Le flux électrique constaté est-il dû à une véritable force électro-motrice ou provient-il d'une quantité finie d'électricité déterminée, par exemple, par un processus du même ordre que l'écoulement des gouttes de mercure dans de l'eau acidulée ? Cherchons s'il suit la loi de Ohm.

Mesurons la résistance de la chaîne ; elle est de 1,004 mégohms dans certain essai. La différence de potentiel constatée à ce moment étant 0,034 volt à circuit ouvert, on ferme le circuit

[1] *Annalen der Physik und Chimie,* 113, p. 861.

ur une résistance de 1 mégohm. On prend la différence de potentiel aux bornes de la boîte de 1 mégohm ; on trouve 0,017 volt.

La résistance du circuit = 1 mégohm ajouté + la chaîne $= 1 + 1,004 = 2,004$ mégohms. L'intensité parcourant le circuit serait évidemment d'après la loi de Ohm $I = \frac{E}{R}$ soit $\frac{0,034}{2,004 . 10^6}$

A travers la boîte, on a

$$I = \frac{\text{différence de potentiel aux bornes}}{1 \text{ mégohm}} = \frac{0,017}{1 . 10^6}$$

qui doit, bien entendu, avoir la même valeur que la précédente.

On aura donc $\frac{0,034}{2,004 . 10^6} = \frac{0,017}{1 . 10^6}$, c'est-à-dire $1 = 1,002$.

ce qui est suffisant.

Le phénomène électrique est régi par la loi de Ohm. *Il s'agit d'une véritable force électromotrice.*

5° SO^4Cu en coulant dans l'eau forme un filet vertical. Recherchons si la différence de potentiel observée dépend de la façon dont on fait la prise de potentiel.

On pourrait en effet concevoir que le phénomène électrique prend naissance par exemple près de la sortie du tube d'écoulement, que ce que l'on mesure n'est qu'une dérivation du phénomène total et qu'étant donné l'excellent conducteur constitué par le filet SO^4Cu, la grandeur du phénomène mesuré est en relation avec le point de dérivation.

a) Dans une haute éprouvette verticale on dispose une couche de SO^4Cu, puis au-dessus de l'eau distillée : on a le contact [2] de la chaîne. Un tube capillaire en relation avec l'autre chaînon SO^4Cu peut être, dans H^2O, placé à des hauteurs différentes pour constituer par écoulement d'un filet régulier de SO^4Cu le contact [1].

On trouve que la différence de potentiel est sensiblement la même, pour des longueurs variées du filet, quand l'expérience est bien conduite, quand l'eau est bien pure.

b) Une éprouvette cylindrique T de 29 centimètres de haut, 1,9 centimètres de diamètre intérieur est munie à 20 centimètres du fond, d'un ajutage latéral conique ayant 1,8 centimètre de long pour une section de 2,5 millimètres environ de diamètre (T, figure 2, page 20).

Une couche de SO^4Cu de 3 centimètres environ est disposée au fond de ce *tube à bec* et réunie par un siphon capillaire à la masse SO^4Cu reliée à SO^4Zn de la chaîne (à droite). Au-dessus de la dissolution on place H^2O, puis on dispose l'éprouvette bien rincée extérieurement dans un vase cylindrique V de 25 centimètres de haut et d'une contenance de 3 litres.

1° Dans cette masse d'eau se fait l'écoulement de SO^4Cu, c'est-à-dire le contact [1]. On note une certaine différence de potentiel, le côté SO^4Cu étant *négatif*.

2° Cela fait, on organise et à chaud une cloison horizontale de paraffine qui divisera la masse liquide en deux portions. Dans la partie supérieure se trouvent : *a)* le tube capillaire pour l'écoulement ; *b)* le bec du *tube à bec* faisant la prise de potentiel.

Au centre de la plaque étanche de paraffine est disposé un tube vertical de verre de 3 millimètres d'ouverture faisant communiquer les deux masses liquides : inférieure, supérieure, qui n'ont pas d'autres points de contact.

Le capillaire d'écoulement est axé sur ce tube de communication de telle façon que SO^4Cu en coulant passe directement dans le compartiment inférieur. Les ouvertures des tubes se trouvent dans des expériences distinctes à des distances variant de zéro à quelques centimètres. Dans ces conditions la cloison chicanant les lignes de flux qui pouvaient revenir au bec servant à la prise de potentiel, on trouvera si l'hypothèse considérée ci-dessus est exacte, une valeur différente pour le phénomène électrique.

L'expérimentation a prouvé que la différence de potentiel était très sensiblement la même, que la cloison existât ou n'existât pas.

c) Une dernière expérience était faite. La cloison de paraffine étant supprimée, on provoquait l'écoulement en [1] d'un filet vertical bien régulier. Sur le bec du *tube à bec* on avait ligaturé au préalable un tube de caoutchouc bien lavé, de 25 centimètres de long environ attaché près de l'autre bout à une longue tige de verre permettant de diriger, à la main, l'orifice extrême du tube de caoutchouc véritable prolongement mobile du bec pour la prise de potentiel.

En approchant latéralement l'ouverture de ce tube, de la partie inférieure, moyenne, ou supérieure du filet de SO^4Cu, on constatait la même différence de potentiel, dans les limites de précision que comporte une semblable tentative.

Donc, le phénomène électrique est indépendant du point où se produit la prise du potentiel ; il apparaît sur toute la hauteur du contact [1].

6° Une dernière particularité se montre dans l'étude de ce phénomène. Si l'écoulement dans l'eau pure se produisant, avec une différence de potentiel V, l'on vient à déplacer le tube capillaire par lequel s'échappe le filet de SO^4Cu, on constate une diminution de la différence de potentiel qui devient $V^1 < V$. Après quelques instants de repos, on retrouve souvent — si la masse d'eau est considérable — la valeur initiale V. Cela étant vu, on agite l'eau où se produit l'écoulement. Il y a formation d'une liqueur homogène qui n'est plus de l'eau pure, mais une dissolution plus ou moins concentrée de SO^4Cu. On trouve alors dans le circuit une différence de potentiel inférieure à V et d'autant plus faible que l'eau est plus riche en SO^4Cu. La grandeur du phénomène dépend donc de la pureté de l'eau où se produit l'écoulement. Cette propriété m'a considérablement troublé au début de ces recherches. Des essais successifs avec de l'eau, considérée comme pure mais qui avait été antérieurement souillée par des traces de la solution saline — ce que prouva la mesure de la conductibilité

électrique — donnait en effet des valeurs différentes pour la force électromotrice de la dissolution étudiée.

Cette considération de l'état de pureté de l'eau rend compte également du fait suivant. J'ai étudié, à un certain moment, quelle pouvait être l'influence du calibre du tube d'écoulement. Au début de l'écoulement, les divers tubes essayés donnaient à peu près la même valeur pour la force électromotrice. Après quelques instants les gros tubes qui, dans un temps donné, déversent davantage de solution et souillent par suite plus rapidement l'eau donnaient une force électromotrice nettement inférieure à celle fournie par les tubes de très faible calibre.

7° En somme, ces faits : 1° que la force électromotrice mesurée est indépendante de la façon dont s'opère la prise du potentiel; 2° qu'elle dépend de l'état des couches de H^2O où coule le filet m'amenèrent à penser que *le phénomène électrique ainsi constaté était lié à l'existence d'une surface nette de séparation des :* SO^4Cu, H^2O *créée par l'écoulement.*

L'expérience suivante prouve qu'il en est bien ainsi.

Dans un flacon vertical cylindrique (à dessécher les gaz), on superpose et fait arriver à volonté et très lentement par des tubes étroits réunis à des provisions placées à des niveaux appropriés, de la dissolution SO^4Cu étudiée, au fond de l'éprouvette et de l'eau distillée à la partie supérieure (fig. 1).

Un tube de vidange étroit, muni d'un robinet, a son ouverture horizontale située à l'intérieur du flacon, dans le plan de séparation des deux liquides. En ouvrant ce robinet, on peut donc très facilement renouveler les couches avoisinant la surface de séparation. La chaîne

$$Zn \mid SO^4Zn \mid SO^4Cu \underset{[1]}{\mid} H^2O \underset{[2]}{\mid} SO^4Cu \mid SO^4Zn \mid H^2O$$

étant complétée comme d'habitude et réunie à l'électromètre, on constate ce qui suit :

Avant l'ouverture du robinet de vidange, les deux contacts

H^2O | SO^4Cu obtenus de la même façon par superposition des mêmes liquides sont comparables. Il n'y a pas de différence de potentiel appréciable dans le circuit.

On ouvre alors modérément le robinet. La surface de séparation correspondante, facile à observer à cause de la coloration bleue de SO^4Cu, devient bien tranchée par écoulement des couches voisines plus ou moins mélangées durant la superposition des deux fluides.

La figure 1 montre le flacon à vidange utilisé quand on n'emploie pas la méthode d'écoulement (voir p. 19).

Le capillaire *m* est réuni au tube de caoutchouc *Cadr* du flacon K en place de l'ajutage *Aj*; *n* est en relation avec M′R′ du flacon V (fig. 2).

Les tubes marqués MR, M′R′ amènent sous une pression convenable les liquides correspondants destinés à remplacer les couches avoisinant la surface de contact *Su*, couches entraînées par le moyen du robinet *Vid*.

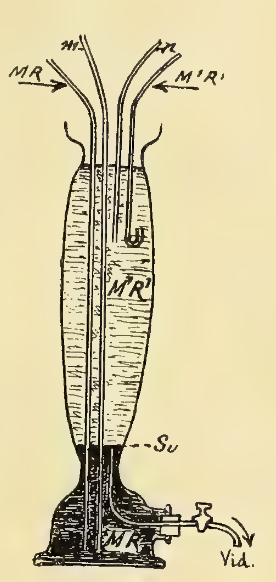


Fig. 1.

L'électromètre capillaire indique que le côté SO^4Cu en [1] est négatif : c'est aussi le signe que prend SO^4Cu dans l'expérience où on le fait s'écouler dans une grande masse d'eau distillée.

La différence de potentiel augmente avec la netteté plus grande de la surface de séparation. Elle atteint un maximum qui est très voisin de la valeur constatée dans le cas de l'écoulement dans l'eau pure d'un filet de la dissolution.

L'agitation même légère des liquides au niveau de la surface [1] fait tomber à zéro la différence de potentiel observée.

8° Il est prouvé, par ce qui précède, que le phénomène électrique mis en évidence est conditionné par *la création d'une surface nette de séparation des deux liquides en contact.* Une particularité de la dernière expérience décrite va nous conduire à découvrir la cause du phénomène.

Considérons le moment où le robinet de vidange étant ouvert on a atteint le maximum de la force électro-motrice. Si l'on arrête l'écoulement, en évitant le brassage des liquides — qui, on l'a déjà dit, ferait tomber rapidement à zéro la différence de potentiel — on constate que la différence de potentiel diminue lentement en persistant plusieurs heures *même après que la diffusion très visible* (par la coloration bleue) *de* SO^4Cu *a supprimé la netteté de la surface de séparation.*

Exemple d'une expérience complète.

L'expérience étant préparée ainsi qu'il a été dit, on note les valeurs suivantes :

TEMPS	FORCE ÉLECTRO-MOTRICE en millivolts	REMARQUES
A 2 heures 2 minutes	0	Début de l'écoulement.
8	3	
16	8	
30	14	
50	24	
3 heures	38	
3	44	
18	50	
23	56	
28	61	
30	62	
36	62	On enlève le tube amenant l'eau. On supprime l'arrivée de SO^4Cu mais laisse encore ouvert le robinet de vidange.
39	63	
44	61	
46	63	
49	63	
A 3 heures 51 minutes	61	On ferme alors le robinet de vidange, laissant toute la chaîne dans le repos le plus complet possible.
52	60	
54	60,5	
56	60	
58	60	
4 heures 1	59	
11	56	
19	53	
24	50	
39	45	
44	42	On a l'impression très nette que SO^4Cu a diffusé dans les couches inférieures de la colonne d'eau.
51	41	
5 heures 12	38	
29	30	
40	31	
53	29	
6 heures 2	26	
10	26	
25	25	
40	24	
8 heures 23	22	Quelques gouttes de rouge Congo placées dans l'eau, montrent le lendemain matin une teinte bleu-violacé.
51	22	

Ainsi donc 5 heures après l'arrêt de l'écoulement rénovant la surface de séparation la différence de potentiel n'avait diminué que des 2/3 environ.

Ce fait intéressant constaté avec un sel dit pur du commerce m'amena cependant à penser[1] à cette époque : 1° que le sel employé était légèrement acide, et 2° que le phénomène observé dans mes expériences était dû à la diffusion plus rapide de traces de SO^4H^2 contenues dans la dissolution saline, acide qui, dans le cas de formation d'une surface fraîche de séparation pouvait donner une couche nouvelle intermédiaire, plus riche en acide, entre l'eau et la dissolution SO^4Cu.

9° Au temps où je réalisais ces premiers essais, je croyais que l'on pourrait, par des traitements suffisants à l'eau de baryte, par exemple, arriver à débarrasser SO^4Cu de tout l'acide libre, à obtenir enfin un sel *pur* ne donnant plus de phénomène électrique à l'écoulement.

α. Je tentais l'expérience, en partant d'un sel pur (de Kalbaum). Je constatai que la force électromotrice d'une solution de densité donnée était sensiblement la même, que cette solution provînt ou non de SO^4Cu ayant subi l'agitation avec l'eau de baryte.

β. Espérant encore le résultat indiqué, et malgré cet échec, j'entrepris les longues opérations ci-après. Prenant du sulfate de cuivre dit pur du commerce, je le fis recristalliser trois fois en perdant volontairement chaque fois dans les eaux-mères la moitié environ du sel de l'opération précédente.

Une partie des cristaux de la troisième cristallisation était broyée dans un mortier avec de l'alcool absolu qui dissout SO^4H^2 et laisse SO^4Cu insoluble, décantée et broyée à nouveau avec du liquide vierge ; cette opération était répétée plusieurs fois.

[1] M. Chanoz, Sur les variations de la différence de potentiel au contact des dissolutions miscibles d'électrolytes (*C. R. Acad. des sciences*, t. CXL, p. 1026).
Dans cette note on citait un essai où une dissolution *active* de sulfate de cuivre devenait presque inactive par écoulement dans l'eau après agitation avec de l'eau de baryte. L'importance de la pureté de l'eau où se fait l'écoulement ne m'étant pas connue à cette époque, j'avais pratiqué l'écoulement dans une eau ayant déjà servi à une semblable expérience, et naturellement on avait trouvé pour la différence de potentiel une valeur très inférieure à la normale.

Le sel ainsi traité, essoré, puis chauffé, pour chasser les dernières gouttes d'alcool, était dissous dans l'eau distillée, recristallisé et, finalement, remis en dissolution de densité 1042.

On préparait d'autre part des dissolutions de même densité, avec : le sel initial, les cristaux n° 1, n° 2, n° 3, les eaux-mères des cristaux 1, 2, 3. Enfin une dissolution de cristaux n° 3, de densité 1100 environ, était additionnée d'une dissolution très concentrée d'eau de baryte, en quantité appropriée pour ramener, après filtration, la densité à 1042. Pendant une durée de quarante-huit heures le mélange avait été agité régulièrement à une température comprise entre 25 et 70 degrés.

J'obtins finalement 9 solutions de même densité qui furent étudiées par écoulement sous pression convenable dans une masse d'eau pure. A part les eaux-mères des cristaux n° 1 qui fournirent le chiffre 48 millivolts[1], les autres solutions donnèrent pour force électro-motrice des valeurs très voisines de 35 millivolts.

γ. En dernier lieu et pour avoir SO^4Cu absolument pur, débarrassé d'autres métaux[2], j'en fabriquai par action de SO^4H^2 chimiquement pur sur du cuivre électrolytique préparé à bas voltage dans le laboratoire. Plusieurs cristallisations successives, un broyage minutieux répété des cristaux avec 10 volumes d'alcool absolu, une dessiccation soignée, une dernière cristallisation dans l'eau distillée me fournirent un sel dont la solution de densité 1042 me donnait également 35 millivolts environ par l'écoulement dans l'eau distillée pure.

Tous ces résultats étaient concordants : le sulfate de cuivre demeure toujours acide. Il fallait donc admettre une dissociation hydrolytique de SO^4Cu donnant naissance à des traces de SO^4H^2. Nous verrons plus tard à en déterminer l'importance (page 55).

[1] Les dissolutions formées : avec les cristaux du commerce, les eaux mères des cristaux 1, celles des cristaux 2 laissèrent avec le temps un dépôt ocreux.

[2] On verra plus loin (p. 42) en effet, qu'un mélange de 2 sels neutres (ayant le même acide) donne un phénomène électrique, alors que les sels séparément ne donnent rien dans ces conditions.

CHAPITRE II

Dissolutions d'électrolytes purs, hydrolysés ou mélangés au contact de l'eau pure ou au contact de dissolutions d'autres électrolytes ou des mêmes électrolytes de concentration différente.

I. — BUT DU TRAVAIL

La mise en évidence du phénomène que nous venons de caractériser dans le cas d'un contact net : eau distillée, sulfate de cuivre, m'amena à étudier systématiquement comment, dans les mêmes conditions, se comportent :

1° Par opposition à l'eau pure : *a)* les dissolutions de sels purs ; *b)* les dissolutions de mélanges de corps purs : acides, bases, sels ;

2° Les électrolytes par opposition à d'autres électrolytes ou à des dissolutions de concentration différente du même électrolyte.

II. — PRINCIPE DE LA RECHERCHE — MÉTHODES UTILISÉES

On organise la chaîne : $MR \underset{[1]}{|} M'R' \underset{[2]}{|} MR$ symétrique pour les concentrations ayant en [2] un contact direct par superposition simple des liquides suivant les densités et en [1] le contact net nécessaire à la production du phénomène. La chaîne étant réunie par des électrodes liquides impolarisables à l'appareil de mesure, on détermine le sens et l'intensité du flux électrique né dans le circuit du fait de la dissymétrie des contacts [1] et [2].

A. — Dans un certain nombre d'essais, j'ai utilisé le procédé déjà décrit (page 12) et qui consiste à renouveler en [1] par un système de vidange approprié les couches avoisinant la surface de séparation des liquides superposés par ordre de densité. Cette méthode très démonstrative de l'action d'une surface nette de contact permet de conserver longtemps (plus d'une demi-heure) le phénomène électrique avec toute sa netteté. Elle m'a donné des résultats très voisins et confirmatifs de ceux obtenus avec la méthode suivante :

B. — Cette deuxième méthode qui a l'avantage notable d'être moins délicate, plus rapide que la précédente consiste tout simplement à provoquer le contact [1] par écoulement convenable de MR plus dense dans le liquide M'R' moins dense

III. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

A. Organisation de la chaine liquide. — S'il s'agit d'étudier le contact : MM | M'R', la chaîne complète :

$$Zn \mid SO^4Zn \mid MR \underset{[1]}{\mid} M'R' \underset{[2]}{\mid} MR \mid SO^4Zn \mid Zn$$

symétrique pour les concentrations est construite d'après le schéma de la figure 2. Ce schéma est suffisamment démonstratif de l'organisation générale des liaisons pour dispenser d'une description détaillée. On indiquera seulement les deux points suivants :

1° Tous les tubes de liaison *v*, *tc*, *Ca*, Z, doivent être très minutieusement lavés avant leur introduction dans la chaîne ;

2° Quand un précipité peut résulter du contact de deux liquides ; So^4Zn, MR voisins, il faut intercaler entre eux, et des deux côtés de la chaîne, un chaînon approprié inactif[1], tel que SO^4Na^2 ; KCl, etc.

[1] Page 47, on verra, en effet, que la présence d'une membrane de précipité dans une chaîne liquide peut donner naissance à un phénomène électrique appréciable.

Pour la méthode A on se reportera à ce qui est indiqué page 12. Voici les particularités à signaler au sujet de la méthode B utilisant comme contact [1] l'écoulement de MR dans M'R'.

De l'écoulement en [1]. — Après de nombreux essais on a

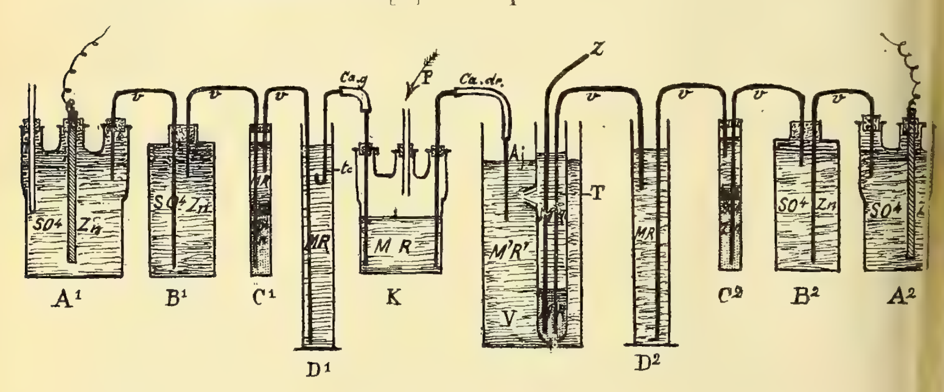


FIG. 2

A_1, A_2 Electrodes impolarisables *Zn* | SO^4 *Zn* (Paalzow Bouty) réunies au potentiomètre Carpentier et à l'électromètre capillaire de Lippmann (modèle Gouy).
B_1 B_2 Solutions concentrées de SO^4Zn ayant pour but d'empêcher la souillure des électrodes par MR qui pourrait diffuser des tubes C_1, C_2.
C_1 C_2 Tubes à essais bouchés où se font les contacts par superposition suivant les densités des liquides SO^4Zn | MR.
D_1 D_2 Eprouvettes garnies de MR protégeant les chaînons suivants de la diffusion de SO^4Zn.
K Vase tritubulé garni de MR réuni par un tube *p* à un réservoir à pression d'air provoquant l'écoulement de MR par les deux tubulures : droite et gauche, formées de verre et de tubes en caoutchouc *Ca. dr*, *Cag*. La liaison à gauche s'opère par un petit tube de verre recourbé *t c*. A droite le contact [1] de MR | M'R' se fait dans la méthode d'écoulement par le petit ajutage en verre *Aj* (description page 21).
V Vase de grande capacité contenant le liquide M'R' et renfermant le :
T Tube à bec où se fait le contact [2] (description page 10)
Z Tube capillaire pour la détermination du zéro (voir page 23).
v. v. v. Siphons de liaison des différents vases.

adopté pour produire le contact [1] le simple dispositif suivant :

Un flacon tritubulé K d'une contenance de 150 centimètres cubes environ, garni de la dissolution MR est réuni, par sa tubulure médiane, à un ballon d'un litre muni de robinets et d'un manomètre à mercure. C'est dans ce ballon-réservoir, qu'a

moyen d'une poire en caoutchouc, on comprime l'air qui provoquera l'écoulement du liquide MR contenu dans K par les deux tubulures latérales.

Un tube capillaire recourbé *tc*, réuni par un raccord en caoutchouc *Ca.g* à la tubulure de gauche du flacon K s'ouvre dans les couches supérieures du liquide MR remplissant l'éprouvette D_1.

L'autre ouverture du flacon tritubulé laisse passer un tube en verre coudé à angle droit. L'extrémité inférieure de la branche verticale vient s'ouvrir au fond du flacon K. La branche horizontale se termine par un tube en caoutchouc *Ca.dr*, que l'on réunit à l'ajutage *Aj*, devant permettre le contact [1].

Comme on l'a montré en étudiant la solution de sulfate de cuivre (page 12), il faut que l'écoulement soit peu abondant, que M'R' reste pur, pour que le phénomène conserve sa netteté un temps suffisant pour la mesure. On a renoncé à l'emploi d'un tube effilé à son extrémité, parce qu'il donne naissance à un jet qui s'épanouit souvent à faible distance de l'orifice et souille rapidement M'R'. On a volontiers utilisé comme ajutage un tube de verre cylindrique de 16 centimètres de long, 2 millimètres environ de diamètre extérieur et 0,75 millimètres de diamètre intérieur au niveau de la section droite bien nette.

L'ajutage, soutenu verticalement par un support facile à déplacer est, on l'a dit, réuni au raccord de caoutchouc *Ca.dr*. Son extrémité inférieure plonge dans le liquide M'R' remplissant la cuve V. Si l'on fait agir la pression d'air, l'écoulement se produit en [1] et complète la chaîne :

$$Zn \mid So^4Zn \mid MR \underset{[1]}{\mid} M'R' \underset{[2]}{\mid} MR \mid So^4Zn \mid Zn$$

Remarque. — Dans certaines déterminations, au début de ces recherches, on mastiquait dans le bouchon obturant l'éprouvette D_1 le tube relié au flacon K, afin d'empêcher l'écoulement liquide dans cette direction. L'expérience ayant prouvé que l'écoulement de MR dans MR ne donne aucun

phénomène électrique appréciable, on a, pour simplifier, supprimé le mastiquage et laissé l'écoulement se produire.

B. Appareils de mesure. — La force électromotrice apparue dans la chaîne était déterminée par la méthode de compensation au moyen d'un électromètre capillaire de Lippmann (modèle de M. Gouy[1]) de capacité relativement faible et de sensibilité moyenne.

Les connexions convenables étaient faites : des Zn de la chaîne, de la clef à inversion de l'électromètre capillaire et du potentiomètre Carpentier. Celui-ci, actionné par le courant étalonné de deux piles Weston, permet, comme on sait, de déterminer directement, sans calculs, la différence de potentiel existant dans le circuit considéré.

Toutes les précautions habituelles d'isolement étaient prises pour éviter les dérivations de la ligne ainsi établie, dont la résistance atteignait 1 à 1,5 mégohms environ.

C. Liqueurs employées. — Les produits utilisés, quoique présentant par leur provenance certaines garanties, ont été examinés néanmoins au point de vue de leur pureté. Quelques produits ont été reconnus impurs par la méthode d'écoulement. Toutes les fois que cela a été possible, on les a fait recristalliser une ou plusieurs fois.

On faisait les dissolutions dans l'eau distillée[2]. La densité était déterminée au moyen de la balance de Mohr-Wesphall à température connue. Les tables de densité permettaient, en partant de la solution mère, de préparer, au moyen d'é-

[1] Pour la description détaillée de ce dispositif, consulter l'article suivant: M. Gouy, Sur la fonction électro-capillaire (*Annales de physique et de chimie*, t. XXIX, 7e série).

[2] L'eau distillée utilisée en grande quantité provenait de deux alambics différents. L'un à distillation continue par auto-alimentation, l'autre que l'on rechargeait après distillation suffisante. Le premier a donné une eau distillée d'une régularité remarquable; l'autre fournissait un produit de résistivité variable, cela provenant évidemment de projections du liquide concentré de la cucurbite à la fin d'une opération trop prolongée. Chaque nouvelle provision d'eau était, avant d'être acceptée pour les essais, étudiée au point de vue de sa conductibilité électrique, au moyen du pont de Kohlrausch et du vase à électrodes de Ostwald.

prouvettes graduées, telle dilution qui était nécessaire pour l'étude.

D. Marche d'une expérience. — *Détermination du zéro :* Avant de faire une mesure, il faut s'assurer qu'aucune différence de potentiel parasite, accidentelle, n'existe dans le circuit du fait des autres contacts que [1] et [2]. On agit de la façon suivante: Un long tube capillaire Z, plongeant au fond du *tube à bec* contenant MR à sa partie inférieure, est réuni par le tube en caoutchouc *Ca.dr*, à la tubulure droite du flacon K. En agissant sur la poire à pression on provoque l'écoulement de MR et complète la chaîne raccourcie

$$Zn \mid SO^4 Zn \mid MR \mid MR \mid SO^4 Zn \mid Zn.$$

On a ainsi le *zéro*. Dans le cours d'une expérience d'une certaine durée, j'ai l'habitude de vérifier plusieurs fois la position de ce zéro.

Pour être tout à fait correct, on devrait établir le contact MR | MR par l'intermédiaire de l'ajutage capillaire servant à l'écoulement [1]. L'expérience maintes fois répétée a montré que, les tubes de verre et de caoutchouc étant bien lavés, on n'obtenait aucune différence dans la valeur du zéro, que l'on emploie l'un ou l'autre procédé. Le premier est seul utilisé en raison de sa commodité.

Production de l'écoulement. — Le degré de pureté de M'R' où se fait l'écoulement influe sur la valeur de la force électromotrice mesurée. Par suite, si l'écoulement n'est pas régulier, si la pression est accrue par saccades, la veine sera irrégulière et l'on observera de véritables pulsations dans la valeur du phénomène électrique.

L'expérimentation a prouvé que, pour obtenir d'excellents résultats, il fallait augmenter régulièrement la pression par des compressions lentes, progressives de la poire en caoutchouc.

Dans ces conditions on obtient un filet bien régulier, très tranquille, atteignant, avant de se briser, une longueur dépassant 4 à 5 centimètres. Quand le régime est bien établi, que le potentiomètre, après compensation, indique une certaine

valeur du potentiel on accroît à nouveau la pression, enregistrant, s'il y a lieu, une élévation du chiffre noté. Puis par le jeu d'un robinet sur le ballon-réservoir d'air, on diminue la charge et note les particularités constatées. Je prends comme valeur du phénomène électrique le chiffre maximum obtenu dans un tel essai que l'on recommence le plus souvent plusieurs fois.

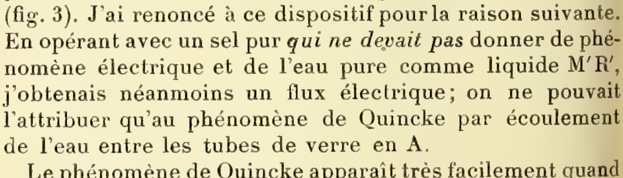
La pression utilisée a oscillé, dans mes nombreux essais, entre quelques millimètres et 15 centimètres environ de mercure. Le maximum de force électromotrice est obtenu pour une pression qui dépend essentiellement de la nature de la solution MR (peut-être de sa viscosité).

Dans tous les cas, la pression n'intervient que pour donner à la veine une certaine fixité nécessaire [1].

IV. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Dans les tableaux suivants sont donnés les résultats des déterminations faites en opposant par une surface fraîche de contact dans une chaîne liquide symétrique pour les concentrations :

[1] On obtient une veine très fixe en produisant autour d'elle l'écoulement d'une gaine de M′ R′ au moyen du système de tubes concentriques dessiné ci-dessous



(fig. 3). J'ai renoncé à ce dispositif pour la raison suivante. En opérant avec un sel pur *qui ne devait pas* donner de phénomène électrique et de l'eau pure comme liquide M′R′, j'obtenais néanmoins un flux électrique; on ne pouvait l'attribuer qu'au phénomène de Quincke par écoulement de l'eau entre les tubes de verre en A.

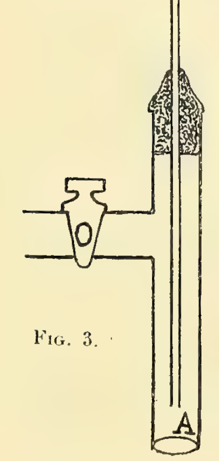


Fig. 3.

Le phénomène de Quincke apparaît très facilement quand on emploie l'eau distillée. J'ai renoncé complètement, à cause de lui, à un dispositif commode économisant H^2O, et dans lequel je réunissais deux vases d'eau distillée faisant partie de la chaîne, par un gros siphon de verre. Un très faible écoulement de liquide dans le siphon amenait une perturbation électrique notable.

Tout cela d'ailleurs n'étonnera point quand on se rappellera qu'une différence de pression de 1 atmosphère provoque par filtration de l'eau distillée à travers une couche de sable une différence de potentiel de 6 volts (Quincke d'après M. Perrin).

1° Les électrolytes purs mélangés, ou hydrolysés à l'eau pure ;

2° Les électrolytes à d'autres électrolytes ou à des concentrations différentes du même électrolyte.

Une astérisque* indique les résultats obtenus par l'emploi de la méthode A utilisant l'éprouvette à robinet de vidange. Tous les autres documents ont été recueillis au moyen de la méthode rapide d'écoulement.

A. — *Forces électromotrices développées dans le cas d'une surface fraîche au contact de l'eau, par des électrolytes purs ou mélangés.*

NUMÉRO d'ordre de l'essai	COMPOSITION en molécules grammes par litre. du liquide M R de la chaine	POLARITÉ de M R qui coule et valeur en millivolts de la force électro-motrice constatée dans les conditions de l'expérience.	REMARQUES
	1° Acides et mélanges d'acides		
1	HCl de densité 1022 à 18°	0	
2	1 HCl + 0,05 SO^4H^2	0	
3	1 HCl + 0,4 SO^4H^2	+ 4 environ	
4	0,1 HCl + 0,04 SO^4H^2	+ 2 »	
5	1 HBr	légèrement —	Traces de Na et K.
6	1 HBr + 1 HCl	légèrement —	
7	0,05 HI (solution récente)	légèrement —	
8	AzO^3H concentré	0	
9	SO^4H^2 de densité 1073	0	
10	0,5 SO^4H^2	0	
11	0,05 SO^4H^2	0	
12	0,5 SO^4H^2 + 0,01 HCl	+ 1 environ	
13	0,5 SO^4H^2 + 0,04 HCl	+ 2 »	
14	0,5 » + 0,1 »	+ 5 »	
15	0,5 » + 0,4 »	+ 5 fort	
16	0,5 » + 0,8 »	+ 6 environ	
17	0,5 » + 1,6 »	+ 6 »	
18	0,05 » + 0,04 »	+ 3,5 »	
19	0,05 » + 0,08 »	+ 3 »	
20	0,05 » + 0,16 »	+ 2 »	
21	PO^4H^3 de densité 1011	+ 5	Traces de AzO^3H caractérisées par la réaction verte du Carbazol en présence de SO^4H^2.
22	0,86 acide Formique	0	
23	2,6 acide Formique	0	
24	2,6 H.COOH + 0,02 SO^4H^2	0	
25	2,6 » + 0,05 »	+ 1	
26	0,86 » + 0,05 »	0	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
27	0,86 H.COOH + 0,15 SO^4H^2	0	
28	0,86 » + 0,004 HCl	< + 2	
29	0,86 » + 0,008 »	+ 2	
30	0,86 » + 0,033 »	+ 3	
31	0,86 » + 0,1 »	+ 5	
32	0,86 » + 0,2 »	+ 1 à 2	
33	0,86 » + 0,8 »	0	
34	Acide Trichloracétique de densité 1025.	+ 4	Cet acide trouble légèrement AzO^3Ag : il renferme des traces de H Cl.
35	0,75 acide Oxalique $(COOH)^2$	0	
36	0,4 $(COOH)^2$	0	
37	0,4 $(COOH)^2$ + 0,005 SO^4H^2	+ 1 environ	
38	0,4 » + 0,014 »	+ 1,5 »	
39	0,4 » + 0,044 »	+ 3 »	
40	0,4 » + 0,17 »	+ 4 à 5 »	
41	0,4 » + 0,3 »	+ 5	
42	0,75 » + 0,016 »	+ 1	
43	0,75 » + 0,05 »	+ 2	
44	0,75 » + 0,1 »	+ 3 à 4	
45	0,47 acide Tartrique pur	0	
46	0,47 » + 0,0025 SO^4H^2	+ 4 à 5	
47	0,47 » + 0,0125 »	+ 6 à 10	
48	0,47 » + 0,05 »	+ 6	
49	0,47 acide Tartrique *commercial*	+ 6	Est impur. Contient SO^4H^2

2° Chlorures et mélanges

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
50	1 AzH^4Cl.	+ 2	Traces de sulfate.
51	1 KCl.	0	
52	1 KCl + 0,000 125 HCl	— 1 environ	
53	1 » + 0,000 5 »	— 6	
54	1 » + 0,001 25 »	— 29	
55	1 » + 0,0125 »	— 70	
56	1 » + 0,05 »	— 90	
57	1 » + 0,1 »	— 85	
58	1 » + 1 »	— 45	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
59	0,5 K Cl + 1 H Cl	— 17	
60	0,1 » + 1 »	— 2	
61	0,05 » + 1 »	— 2	
62	1 Na Cl *dit* pur	— 13	A été préparé, *purifié* en traitant par le gaz H Cl une dissolution concentrée de sel impur ; elle laisse alors déposer des cristaux Na Cl exempts d'autres métaux.
63	1 Na Cl pur	— 0	Provient de la calcination du sel précédent.
64	1 » + 0,000 1 H Cl.	— 10 environ	
65	1 » + 0,000 8 »	— 40	
66	1 » + 0,001 25 »	— 48	
67	1 » + 0,01 »	— 88	
68	1 » + 0,1 »	— 95	
69	1 » + 1 »	— 55	
70	0,1 » + 1 »	— 4	
71	0,05 » + 1 »	— 3	
72	1 Na Cl + 0,05 K Cl	— 3	La solution diluée à 2 volumes donne — 3.
73	1 » + 0,1 »	— 5	
74	1 » + 0,5 »	— 9	
75	1 » + 1 »	— 6	La solution diluée à 2 volumes donne — 7 ; à 4 volumes donne — 6
76	0,5 » + 1 »	— 5	
77	0,1 » + 1 »	— 1,5	La solution diluée à 2 volumes donne — 3.
78	0,5 $MgCl^2$ *dit* pur	— 22	Le sel cristalisé contenant sans doute Na Cl et K Cl est repris par l'alcool. Les cristaux obtenus servent aux essais 79 et suivants.
79	0,5 $MgCl^2$ (purifié par l'alcool)	— 3 environ	
80	0,5 $MgCl^2$ + 0,1 Na Cl	— 10	
81	0,5 $MgCl^2$ + 0,1 K Cl	— 33	
82	0,5 $BaCl^2$ commercial	— 15	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
83	0,5 $CaCl^2$	— 2 à 3	
84	0,5 » + 0,005 KCl	— 4 à 6	
85	0,5 » + 0,01 »	— 11	
86	0,5 » + 0,1 »	— 28	
87	0,5 $CaCl^2$ + 0,000 2 HCl	— 21	
88	0,5 » + 0,001 »	— 75	
89	0,5 » + 0,01 »	— 140	
90	0,5 » + 0,1 »	— 155	
91	0,5 » + 1 »	— 65	
92	0,25 » + 1 »	— 20	
93	0,025 » + 1 »	— 10	
94	0,25 $CdCl^2$	— 2 faible	
95	0,25 » + 0,000 1 HCl	— 3 environ	
96	0,25 » + 0,001 »	— 71	
97	0,25 » + 0,01 »	— 143	
98	0,5 $ZnCl^2$	0	Un trouble blanc se forme dans l'eau où a lieu l'écoulement.
99	0,25 »	— 1 (?)	
100	0,125 »	— 2	
101	0,062 »	— 3 fort	
102	0,5 $ZnCl^2$ + 0,01 KCl	— 8	Trouble blanc dans l'eau distillée où se produit l'écoulement.
103	0,5 » + 0,1 »	— 40	
104	0,25 » + 0,005 »	— 5 à 6	
105	0,25 » + 0,05 »	— 38	
106	0,125 » + 0,025 »	— 33	
107	0,5 » + 0,001 HCl	— 1 (?)	Trouble blanc apparaît.
108	0,5 » + 0,005 »	— 1	Trouble blanc
109	0,5 + 0,0075 »	— 16	Solution est limpide.
110	0,5 » + 0,01 »	— 129	Solution est limpide.
111	0,5 » + 0,10 »	— 170	Solution est limpide.
112	0,5 environ $MnCl^2$	— 3 environ	
113	$\frac{1}{6}$ Fe^2Cl^6 A	— 77	On a étudié 2 produits provenant de maisons différentes. L'un A desséché, l'autre B cristallisé. Malgré ces origines diverses, ils donnent les mêmes forces
et bis	B	— 72	
114	$\frac{1}{12}$ » A	— 70	
et bis	B	— 68	
115	$\frac{1}{24}$ » A	— 55 à 58	
et bis	B	— 52	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
116	$\frac{1}{48}$ Fe^2Cl^6 A	— 45	électro-motrices. Cette concordance peut s'expliquer de 2 façons : 1° ils sont également impurs ; 2° ils sont purs mais hydrolysés. J'accepte cette dernière hypothèse.
et bis	B	— 42	
117	$\frac{1}{96}$ » A	— 40	
et bis	B	— 40	
118	$\frac{1}{191}$ » A	— 26	

3° Bromures et mélanges

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
119	1 AzH^4Br	0	
120	0,50 AzH^4Br + 0,05 HBr	— 70 environ	
121	1 KBr	0	
122	0,5 KBr + 0,5 $NaBr$	— 8	
123	0,5 » + 0,05 »	— 1	
124	0,05 » + 0,5 »	— 4	
125	0,5 » + 0,5 AzH^4Br	0	
126	0,5 » + 0,5 KCl	+ légèrement	
127	1 $NaBr$	0	
128	0,5 » + 0,5 AzH^4Br	— 7 fort	
129	0,5 » + 0,05 »	— 3 fort	
130	0,5 » + 0,5 $NaCl$	+ 1,5 environ	
131	0,5 » + 0,05 HBr	— 102	

4° Iodures et mélanges

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
132	1 KI	0	
133	0,5 » + 0,5 NaI	— 7 environ	
134	0,5 » + 0,5 KCl	0	
135	0,5 » + 0,5 KBr	+ légèrement	
136	1 NaI	0	
137	1 CdI^2	— 17	
138	0,25 »	— 17 environ	
139	0,25 » + 0,000 1 HI	— 30 »	
140	0,25 » + 0,000 5 »	— 80	
141	0,25 » + 0,005 »	— 140	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
142	0,25 ZnI^2	— 2 à 3 env.	
143	0,25 » + 0,000 5 HI	— 9 »	
144	0,25 » + 0,005 »	— 80 »	
	5° Fluorure et mélanges		
145	NaFl de densité 1019	0	
146	NaFl densité 1019 + 0,15 NaBr	+ 9 environ	
147	» » + 0,15 NaCl	+ 8 »	
148	» » + 0,15 NaI	+ 8 »	
	6° Chlorate et mélange		
149	0,5 ClO^3K	0	
150	0,25 » + 1 KCl	+ 1,5 environ	
	7° Azotite, azotates et mélanges		
151	1 AzO^2Na	0	
152	1 env. AzO^3Na	0	
153	AzO^3K de densité 1057	0	
154	$AzO^3K + AzO^3Na$ en quant. égales	— 12 environ	
	8° Sulfates et mélanges		
155	$SO^4(AzH^4)^2$ de densité 1086	0 ?	
156	0,25 $SO^4(AzH^4)^2$	+ 1	
157	0,25 » + 0,000 5 SO^4H^2	— 29	
158	» » + 0,002 5 »	— 37	
159	» » + 0,50 »	— 14	
160	0,05 » + 0,10 »	— 9	
161	0,25 SO^4K^2 *dit* pur	+ 1	Traces de chlorures.
162	0,25 SO^4KH	— 51	
163	SO^4Na^2 de densités : 1077; 1036; 1016; 1012; 1007	0	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
164	$\frac{40}{71}$ SO^4Na^2 + 0,000 5 SO^4H^2	— 37,3 env.	
165	$\frac{20}{71}$ » + 0,000 5 »	— 37,5	
166	$\frac{9}{71}$ » + 0,000 5 »	— 53 fort	
167	$\frac{4}{71}$ » + 0,000 5 »	— 54	
168	$\frac{40}{71}$ » + 0,000 5 »	— 33	
169	$\frac{40}{71}$ » + 0,01 »	— 41	
170	$\frac{40}{71}$ » + 0,09 »	— 55	
171	$\frac{40}{71}$ » + 0,18 »	— 46	
172	0,25 » + 0,000 05 »	— 5	
173	0,25 » + 0,000 5 »	— 43	
173 *bis*	0,25 » + 0,002 env. »	— 46 et — 47*	
174	0,25 » + 0,002 5 »	— 52	
175	0,25 » + 0,025 »	— 61	
176	0,25 » + 0,05 »	— 52	
177	0,25 » + 0,5 »	— 25	La liqueur diluée à 5 volumes, donne — 16.
178	0,25 SO^4Na^2 + 0,000 1 NaOH	+ 2 environ	
179	0,25 » + 0,001 »	+ 5	
180	0,25 » + 0,01 »	+ 76	
181	0,25 » + 0,000 1 NaCl	+ 0,9 env.	
182	0,25 » + 0,001 »	+ 3	
183	0,25 » + 0,005 »	+ 6	
184	0,25 » + 0,05 »	+ 17	
185	0,25 » + 0,5 »	+ 25	
186	0,25 SO^4Mg	0	
187	0,25 » + 0,000 05 SO^4H^2	— 30	
188	0,25 » + 0,000 5 »	— 74	
189	0,25 » + 0,025 »	— 89	
190	0,25 » + 0,05 »	— 84	
191	0,25 » + 0,25 »	— 52	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
191 *bis*	0,25 env. SO^4Mg + ? SO^4H^2	— 55 et — 57*	
192	0,25 » + 0,01 SO^4Na^2	— 5 environ	
193	0,25 SO^4Cd	— 5	
194	0,25 » + 0,000 005 SO^4H^2	— 12	
195	0,25 » + 0,000 05 »	— 44	
196	0,25 » + 0,000 5 »	— 75	
197	0,25 » + 0,025 »	— 92	
198	0,25 SO^4Zn	— 3	
199	0,25 » + 0,000 005 SO^2H^4	— 4,5 env.	
200	0,25 » + 0,000 05 »	— 44	
201	0,25 » + 0,000 5 »	— 98	
202	0,25 » + 0,025 »	— 92	
203	0,25 » + 0,5 »	— 16	
204	SO^4 Mn très concentrée	— 1 environ	
205	0,25 SO^4Mn	— 2,5	
206	0,25 » 0,000 005 SO^4H^2	— 7 environ	
207	0,25 » 0,000 05 »	— 46	
208	0,25 » 0,000 5 »	— 90	
209	0,25 » 0,025 »	— 99	
210	0,5 SO^4Fe [solution récente]	— 60 environ	
211	0,25 » —	— 55	
212	SO^4Ni de densité 1328	— 70	
213	0,25 SO^4Ni	— 70	
214	0.5 environ SO^4Co	— 90 environ	
215	0,25 » »	— 75 —	
216	SO^4Cu de densité 1192	—59 et —63*—61*	
217	» 1101	— 52	
218	» 1052	— 43	
219	» 1032	— 32	
220	» 1015	— 21	
221	» 1006	— 13	
222	» 1006 diluée à 2 volumes	— 9	
223	» 1006 » 4 »	— 1,5 (?)	
224	0,25 SO^4Cu	— 36	
225	0,25 » + 0,000 025 SO^4H^2	— 45	
226	0,25 » + 0,000 05 »	— 58	
227	0,25 » + 0,000 25 »	— 90	
228	0,25 » + 0,000 5 »	— 96	

NUMÉRO	COMPOSITION	POLARITÉ	REMARQUES
229	0,25 SO^4Cu + 0,002 5 SO^4H^2	— 102	
230	0,25 » + 0,025 »	— 112	
231	0,25 » + 0,05 »	— 79	
232	0,25 » + 0,25 »	— 45	
233	0,25 » + 0,5 »	— 26	
234	$(SO^4)^3Fe^2$ à 28 gr. par litre	— 22	
235	» 14 »	— 17	
236	» 7 »	— 15	
237	» 3,5 »	— 14	
238	$(SO^4)^3Al^2$ de densité 1283	— 41 environ	
239	Alun de potasse à 50 gr. par litre	— 33	
	9° Acétate et mélanges		
240	Acétate de Na de densité 1073	+ 1 à 2	On a utilisé des dissolutions récentes d'acétate de soude.
241	1 CH^3-COONa	+ 1 environ	
242	0,5 »	+ 1 fort	
243	0,5 » + 0,004 env. NaOH	+ 55	
244	0,5 » + 0,04 »	+ 80	
245	0,5 » + 0,12 »	+ 105	
	10° Ferri, Ferrocyanures et mélanges		
246	$\frac{1}{6}$ Ferri : $FeCy^6K^3$	0	
247	$\frac{1}{6}$ » + $\frac{1}{8}$ $FeCy^6K^4$	+ 6	
248	$\frac{1}{6}$ » + 0,5 KCl	+ 29 environ	
249	$\frac{1}{8}$ Ferro : $FeCy^6K^4$	0	
250	$\frac{1}{8}$ » + 0,5 KCl	+ 32	

B. — *Forces électro-motrices développées dans le cas d'une surface fraîche de contact entre des électrolytes différents ou des dissolutions de concentration différente du même électrolyte.*

NUMÉRO d'ordre de l'essai	COMPOSITION en molécules grammes par litre du liquide M R qui s'écoule.	LIQUIDE M' R' dans lequel se fait l'écoulement de MR	POLARITÉ de M R qui coule et valeur en millivolts de la différence de potentiel constatée dans les conditions de l'expérience.	REMARQUES
	1° Electrolytes au contact d'autres électrolytes			
		0,1 HCl	0	
252		0,001 HCl	0	
253		0,05 SO^4H^2	0	
254		0,0005 »	+ 1	
255		0,01 NaOH	— 3 fort	
256		0,001 »	— 3 env.	
257	1 HCl . . .	0,1 KCl	0	
258		0,01 »	— 2 env.	
259		0,05 $CdCl^2$	0	
260		0,005 »	— 1	
261		0,05 SO^4Na^2	— 1	
262		0,005 »	— 3	
263		0,025 $FeCy^6K^4$	— 3	
264		0,0025 »	— 4	
265		0,05 SO^4H^2	0	
266		0,0005 »	0	
267		0,1 HCl	0	
268		0,001 »	+ 1	
269	0,5 SO^4H^2. .	0,01 NaOH	— 6	
270		0,001 »	— 1	
271		0,1 KCl	0	
272		0,01 »	— 1 faible	
273		0,05 SO^4Na^2	0	
274		0,005 »	— 1	

NUMÉRO	COMPOSITION	LIQUIDE M′R′	POLARITÉ	REMARQUES
275	1 NaOH. . .	1 HCl	0	
276		0,01 NaCl	+ 4	
277	0,5 KCl. . .	KCl de diverses concentrations.	0	
278		0,1 HCl	+ 1	
279		0,01 »	+ 2	
280		0,001 »	+ 3	
281		0,0001 »	+ 2	
282		0,1 AzO^3H	+ fort	
283		0,001 »	+ 3	
284		0,0001 »	+ 3	
285		0,05 SO^4H^2	+ 1	
286		0,005 »	+ 2	
287		0,0005 »	+ 3	
288		0,00005 »	+ 2	
289		0,1 NaOH	— légèrem.	
290		0,01 »	— 1	
291		0,1 AzO^3Na	0	
292		0,0005 SO^4Mg	0	
293		0,0025 $FeCy^6K^4$	0	
294	0,25 $CdCl^2$. .	H^2O	— 2	
295		0,01 NaOH	— 2 env.	Avec NaOH N/100 on voit un très léger trouble blanc apparaître. Dans NaOH N/10 un précipité blanc prend naissance. Un sac membraneux apparaît, qui pousse des prolongements latéraux, s'accroît en épaisseur, donne une colonne verticale formée de canaux accolés dont le nombre augmente par arrivée de nouveau $CdCl^2$. La différence de potentiel s'accroît de plus en plus, atteint 155 millivolts facilement. Si l'on agite l'ajutage d'écoulement, l'édifice s'écroule et la différence du potentiel tombe près de — 2. Elle remonte quand réapparaît la colonne de précipité.
296		0,1 NaOH	—	

NUMÉRO	COMPOSITION	LIQUIDE M'R'	POLARITÉ	REMARQUES
297		0,001 HCl	+ 3	
298		0,1 AzO^3H	+ 2	
299		0,01 »	+ 3 fort	
300		0,001 »	+ 3	
301		0,0001 »	0	
302	0,5 AzO^3Na.	0,005 SO^4H^2	+ 3 fort	
303		0,0005 »	+ 3	
304		0,00005 »	+ 1	
305		0,1 NaOH	— 1	
306		0,01 »	— 2,5	
307		0,005 SO^4Na^2	0	
308		0,1 HCl	+ 2	
309		0,01 »	+ 6	
310		0,001 »	+ 8	
311		0,1 AzO^3H	+ 2	
312		0,01 »	+ 4	
313		0,001 »	+ 8	
314		0,0001 »	+ 7	
315		0,00001 »	+ 3	
316		0,05 SO^4H^2	+ 2	
317		0,005 »	+ 6	
318		0,0005 »	+ 7	
319	0,25 SO^4Na^2.	0,00005 »	+ 6	
320		0,000005 »	+ 2	
321		0,1 NaOH	— 3	
322		0,01 »	— 3	
323		0,001 »	— 1	
324		0,01 KCl	0	
325		SO^4Mg de 0,05 à 0,000005	0	
326		SO^4Cu	0	
327		0,0025 $FeCy^6K^4$	0	
328		0,001 HCl	+ 6	
329	0,25 SO^4Mg.	0,01 AzO^3H	+ 5	
330		0,001 »	+ 6	

NUMÉRO	LIQUIDE M'R'	RÉSISTIVITÉ	POLARITÉ	REMARQUES
384	SO^4Cu de résistance spécifique $\frac{1}{42,3 \times 10^{-4}}$	H^2O distillée	— 13	
385		10.200 ohms	— 1	
386	SO^4Na^2 de densité 1077 additionnée par litre de 0,0005 molécule gr. de SO^4H^2	571.830	— 37,3	
387		33.500	— 15,3	
388		16.150	— 9,8	
389		10.490	— 7,3	
390		6.060	— 4,8	
391		910	— 1	
392	SO^4Na^2 de densité 1036 additionnée par litre de 0,0005 molécule gr. de SO^4H^2	H^2O distillée	— 37,5	
393		46.660	— 20,3	
394		26.440	— 16,8	
395		22.640	— 16,3	
396		14.740	— 12,3	
397		7.530	— 8	
398		5.080	— 6	
399		1.260	— 1,8	
400	SO^4Na^2 de densité 1016 additionnée par litre de 0,0005 molécule gr. de SO^4H^2	H^2O distillée	— 53,3	
401		89.800	— 38	
402		46.660	— 29	
403		31.520	— 24	
404		24.480	— 21	
405		13.900	— 15,3	
406		10.170	— 13	
407		6.550	— 9,8	
408		3.760	— 6,6	
409		1.920	— 4	
410	SO^4Na^2 de densité 1007 additionnée par litre de 0,0005 molécule gr. de SO^4H^2	H^2O doit	— 54	
411		67.210	— 35	
412		44.220	— 28,9	
413		26.440	— 23	
414		19.400	— 19	
415		11.200	— 15	
416		7.070	— 11,3	
417		2.900	— 6,6	
418		1.640	— 3,7	

RÉSUMÉ ANALYTIQUE DES OBSERVATIONS

L'étude attentive des observations précédentes permet de faire les remarques ci-après :

TABLEAU A

1° Electrolytes supposés purs. — On peut les diviser en deux groupes :

α. Ceux qui, dans les conditions de ces expériences, ne donnent naissance à aucune force électromotrice. J'admets que ce sont des corps parfaitement purs.

β. Les corps qui donnent à l'écoulement, par exemple, une différence de potentiel. Cette catégorie peut se subdiviser à son tour en deux autres : la première renfermant les substances qui, *supposées* pures, sont néanmoins impures et peuvent, par des purifications convenables, donner un produit inactif dans mes chaînes liquides. C'est le cas des exemples suivants :

N° 49. Acide tartrique commercial. — N° 161. SO^4K^2 contenant des traces de chlorure.

N° 62. NaCl dit pur. — N° 78. Echantillon de $MgCl^2$.

Une dernière catégorie groupe des corps actifs qui, malgré toutes les tentatives de purification, conservent la propriété de donner naissance au phénomène que j'ai mis en évidence. Ces corps se comportent — (voir plus bas) — comme s'ils résultaient du mélange d'une substance inactive et d'un acide ou d'une base à l'état de traces.

Un exemple de tels corps est fourni en particulier par SO^4Cu que l'on a longuement étudié dans le premier chapitre et, en général, par les sels des métaux lourds, etc., qui, au contact de l'eau, subissent la dissociation hydrolytique sur laquelle on reviendra tout à l'heure.

2° Mélanges d'électrolytes. — α. *Acides:* Les acides mélangés en certaines proportions donnent, dans les conditions de ces essais, une force électromotrice. Le côté mobile paraît *positif* dans la chaîne liquide.

Pour 1 litre des dissolutions environ normales[1] :

1° *D'acide* HCl *pur*, il faut ajouter plusieurs dixièmes d'équivalent-gramme de SO^4H^2 pour qu'une légère différence de potentiel apparaisse [n° 3].

2° *D'acide* SO^4H^2 *pur*, il faut mélanger seulement 0,01 équivalent gramme de HCl, pour qu'une différence de potentiel nette prenne naissance [n° 12].

3° *D'acide formique pur*, l'addition de :

0,3 équivalent gramme de SO^4H^2 ne donne rien [n° 27].

0,004 équivalent gramme de HCl donne 2 millivolts [n° 28],

4° *D'acide oxalique pur*, l'addition de :

0,01 équivalent gramme de SO^4H^2 donne 1 millivolt [n° 37].

5° *D'acide tartrique pur*, l'addition de :

0,005 équivalent gramme de SO^4H^2 donne 4 millivolts [n° 46].

L'étude des mélanges d'acides : formique et chlorhydrique, montre que, pour des doses croissantes de HCl ajoutées à une dissolution donnée de H-COOH pur, la différence de potentiel mesurée s'accroît, passe par un maximum, puis diminue [n°s 28 à 33].

β. *Sels ayant un ion commun :* Les sels ayant un ion commun, mélangés en proportions convenables, donnent en général, dans les conditions de mes expériences, une force électromotrice.

1° Cependant il y a des exceptions. Certains sels mélangés en proportions qui, d'ordinaire, mettent en évidence le phénomène électrique étudié ne donnent absolument rien.

C'est le cas de : $KBr + AzH^4Br$ [n° 125].

$KI + KCl$ [n° 134].

2° La polarité du côté mobile dépend de l'ion commun aux deux sels mélangés.

[1] On se rappellera qu'une dissolution normale renferme (comme dans l'analyse volumétrique) 1 équivalent-gramme par litre soit, par exemple, 1 molécule-gramme pour KCl; 0,5 molécule-gramme pour SO^4Na^2; 0,333 molécule-gramme pour PO^4H^3, etc.

a) Le côté MR du contact [1] mobile de nos chaînes est *négatif* quand c'est l'ion métal qui diffère.

b) Le côté MR mobile est positif si l'ion métal est commun.

Exemples: n°s 126; 130; 135; 150; 181 à 185; 247; 248; 250.

3° Si, pour une dissolution saline donnée, on accroît la quantité du sel ajouté au mélange, la différence de potentiel observée, s'accroît, passe par un maximun, puis diminue [n° 72 à 75].

4° A des solutions équimoléculaires de sels différant par le métal, on ajoute la même quantité d'un autre sel donné, ayant aussi le même acide. Chacun de ces mélanges donne un phénomène électrique à l'écoulement avec le même signe pour tous.

La différence de potentiel mesurée n'est pas la même pour les divers mélanges. Si le sel d'addition est à métal alcalin, la force électromotrice mesurée est plus grande pour les sels de métaux lourds que pour les sels alcalins.

C'est ce que montrent nettement les expériences :

N°s 73	0,1	KCl	ajouté à	1	NaCl	donne :	— 5 millivolts
86	0,1	KCl	»	0,5	$CaCl^2$	»	—28 »
103	0,1	KCl	»	0,5	$ZnCl^2$	»	—40 »

γ. Mélange de sels et d'acides : 1° L'addition en proportions convenables [même relativement excessivement faibles] d'acide à une dissolution saline, donne un mélange actif au point de vue qui nous intéresse. Le côté mobile est négatif.

La différence de potentiel peut atteindre des valeurs relativement considérables (N° 111 on à 170 millivolts).

2° Si, pour une dissolution saline donnée, on accroît la quantité d'acide ajouté faisant mélange, la force électromotrice observée augmente, passe par un maximun, puis décroît ensuite.

C'est ce que prouvent bien par exemple : les essais n°s 224 à 233 sur SO^4Cu où l'on voit la force électromotrice partant de 36 millivolts, passer par 112 et revenir à 26 millivolts,

et les essais 87 à 93 sur $CaCl^2$ + HCl
52 à 58 sur KCl + HCl
64 à 69 sur NaCl + HCl, etc...

3° Pour une quantité donnée d'acide ajoutée à des dissolutions équivalentes de sels ne différant que par le métal, on obtient des mélanges qui fournissent des valeurs très différentes pour la force électromotrice constatée dans nos chaînes ayant une surface fraîche de contact.

Voici quelques exemples de ce fait :

	Nos	Molécule-gramme		Molécule-gramme		Millivolts
a)	52	A 1 KCl,	on ajoute	0,000 1 HCl,	on obtient	— 1
	64	1 NaCl	»	» »	»	— 10
	57	A 1 KCl	»	0,1 HCl	»	— 85
	68	1 NaCl	»	»	»	— 95
	90	0,5 $CaCl^2$	»	»	»	—155
b)	120	A 0,5 AzH^4 Br,	»	0,05 HBr	»	— 70
	131	0,5 NaBr	»	»	»	—102
c)	175	0,25 SO^4Na^2 +	0,025	SO^4H^2 donnent	»	— 61
	189	0,25 SO^4Mg +	»	» »	»	— 89
	197	0,25 SO^4Cd +	»	» »	»	— 92
	202	0,25 SO^4Zn +	»	» »	»	— 92
	209	0,25 SO^4Mn +	»	» »	»	— 99
	230	0,25 SO^4Cu +	»	» »	»	—112

δ. *Mélange de sels et de base :* L'addition d'une base à une dissolution saline — sans qu'il y ait formation de précipité [1] — donne un mélange actif (pour de certaines proportions de base). Le côté mobile de la chaîne est positif.

Enfin, une dernière remarque amenée par l'étude du tableau A permet de résumer ce qui précède au point de vue qualitatif :

Quand deux électrolytes ayant un ion commun sont mélangés en proportions convenables pour donner un phénomène électrique, le côté mobile MR du contact [1] dans la chaîne est positif ou négatif.

[1] Pour le cas de la production d'un précipité, voir plus loin page 46.

La polarité est positive si les électrolytes ont le cathion commun (charge +); elle est négative si c'est l'anion (charge —), qui est le même dans les deux électrolytes.

Remarque. — D'après mes expériences, cette règle est générale. Je l'ai couramment utilisée pour me guider dans la recherche des impuretés souillant un électrolyte *dit* pur trouvé actif et qui n'aurait pas dû donner de force électromotrice dans mes essais d'écoulement.

C'est ainsi que j'ai pu constater, en particulier :

a) Qu'un échantillon d'acide tartrique, *positif* à l'écoulement, renfermait des traces de SO^4H^2 (cathion commun H^+), n° 49.

b) Qu'un échantillon de HBr, *négatif* à l'écoulement, laissait par évaporation un faible résidu où l'on pouvait, par son introduction dans la flamme d'un bec Bunsen, caractériser Na et K (anion Br^- commun), etc...

TABLEAU B

Le tableau B donne également lieu à quelques remarques :

1° Electrolyte au contact d'un autre électrolyte. — α. *Acides :* Les acides, en s'écoulant dans des dissolutions d'autres acides, prennent le signe positif, quand un phénomène électrique apparaît.

Le phénomène électrique se montre quand la solution acide où se fait l'écoulement est peu concentrée. Le phénomène électrique, s'il existe avec les dissolutions concentrées, n'est pas accessible à nos mesures dans les conditions de ces expériences.

Exemples :

HCl normale	donne	+ 1	millivolt	avec	SO^4H^2	millinormale	[n° 254].
»	»	0	»		»	décinormale	[n° 253].
SO^4H^2	»	+ 1	»		HCl	millinormale	[n° 268].
»	»	0	»		»	décinormale	[n° 267].

2° Les acides prennent le signe négatif en coulant dans NaOH ;

3° En coulant dans les dissolutions salines, les acides

prennent le signe négatif. La force électromotrice constatée paraît augmenter pour un acide donné quand la concentration de la solution saline diminue [du moins, dans les limites de nos essais : solutions millinormales].

β. *Bases :* 1° La solution NaOH ne donne rien avec HCl normale;

2° NaOH est positive au contact des sels.

γ. *Sels : 1° Sels et sels.* — Les sels étudiés en solutions contenant par litre : 0,5 molécule-gramme KCl ; 0,5 AzO^3Na ; 0,25 SO^4Na^2 ; 0,25 SO^4Mg ; 0,25 SO^4Zn ; 0,25 SO^4Cu ne donnent aucun phénomène électrique appréciable par contact net avec les dissolutions étudiées (inférieures à décinormales) de sels différents, s'il n'y a pas formation de précipité.

Quand un précipité apparaît, un phénomène électrique notable prend naissance dans le circuit. (Voir ci-dessous.)

2° *Sels et acides.* — Par écoulement en [1] dans les dissolutions acides, les solutions salines de nos chaînes donnent une force électromotrice; le sel mobile étant positif. Pour une solution donnée, qui s'écoule dans des dissolutions de concentration croissante d'acide, la différence de potentiel augmente, passe par un maximum, puis ensuite diminue.

C'est ce qui découle nettement des expériences :

N°s 298 à 301 avec 0,5 molécule-gramme AzO^3Na.

N°s 311 à 320 avec 0,25 molécule-gramme SO^4Na^2.

3° *Sels et bases.* — Deux cas sont à envisager : *a)* il n'y a pas formation de précipité ; *b)* il y a production d'un précipité.

a) S'il ne se produit aucun précipité, le côté mobile (sel) est négatif et la différence de potentiel est petite : quelques millivolts.

Exemple n°s 305, 306, 321 à 323.

b) Si un précipité prend naissance, on observe de deux choses l'une. Ou bien le précipité, naturellement ou par agitation de l'ajutage, tombe au fond du vase contenant la base, et alors la différence de potentiel constatée est très faible, ou bien le précipité forme une colonne solide, prolongement

vertical du tuyau d'écoulement. Dans ce cas, la différence de potentiel atteint des valeurs très considérables par rapport à celles jusque-là constatées dans le tableau B.

Exemples : *a)* n° 296, $CdCl^2$ dans NaOH décinormale. Quand la gaine de précipité existe, on obtient facilement 155 millivolts.

b) N° 341, So^4Zn dans NaOH millinormale. Quand la colonne de précipité est intacte, on a facilement 100 millivolts. Si l'on rompt l'édifice, on n'a que 2 millivolts.

Nota. — La formation d'une colonne de précipité, qui sépare les deux liquides ayant réagi, a lieu également comme on l'a dit plus haut dans le cas d'un sel coulant dans certain autre sel. Les mêmes considérations sont valables.

Ex. N° 348, SO^4Cu coulant dans $FeCy^6K^4$ N° 349, $FeCy^6K^4$ » dans SO^4Cu	Quand la gaine est formée, on constate 75 millivolts, le côté SO^4Cu dans les deux expériences étant positif.

2° Electrolyte au contact du même electrolyte de concentration différente. — α. *Electrolytes purs :* Les électrolytes qui ne donnent rien par écoulement dans l'eau distillée ne produisent également aucune différence de potentiel appréciable quand ils s'écoulent dans leur propre dissolution plus ou moins diluée.

C'est ce que montrent les expériences suivantes :

N° 251, 252 HCl normale dans 0,1 et 0,001 normale HCl.

N° 265, 266 SO^4H^2 » dans SO^4H^2 0,05 et 0,0005 molécule-gramme par litre.

N° 277 KCl normale dans les solutions KCl de diverses concentrations.

β. *Mélange d'électrolytes ou corps hydrolysés :* Cette catégorie de corps donne une force électromotrice par écoulement dans l'eau distillée. Ils ne donnent aucun phénomène par écoulement dans leur propre dissolution, mais, dans cette dissolution étendue, ils produisent une force électromotrice.

La force électro-motrice donnée par une certaine substance

active est maxima dans l'eau distillée, elle diminue de plus en plus par addition à cette eau de quantités croissantes de la substance considérée et devient nulle, je le répète, quand la solution qui coule est identique à celle qui la reçoit.

C'est ce que montrent clairement les nombreux essais :

N° 350 à 385 faits avec SO^4Cu.

N° 386 a 418 faits avec SO^4Na^2 additionné de SO^4H^2.

En résumé[1] :

1° L'étude de ces résultats prouve que la différence de potentiel entre H^2O et les électrolytes suivants : acides, bases, sels ne subissant pas la dissociation hydrolytique est une donnée constante caractéristique du corps opposé à l'eau pure. Entre l'eau pure d'une part et d'autre part les électrolytes impurs, les sels hydrolysés que l'on peut ranger sous la rubrique : mélange d'électrolytes, la différence de potentiel au contact est une quantité variable, qui dépend de la façon dont s'établit le contact H^2O | MR.

2° Concernant le contact : électrolyte | électrolyte, mes déterminations ont également prouvé que la différence de potentiel est constante quand les électrolytes considérés, ne réagissant pas en formant de précipité, sont des *sels* purs non hydrolysés, qu'ils agissent contre d'autres sels ou une concentration différente de leur propre dissolution.

Les variations de la différence de potentiel apparaissent quand un sel prend contact avec une solution convenable d'acide ou d'alcali. Elles apparaissent également quand un sel hydrolysé ou un mélange d'électrolytes est opposé à une concentration différente du même mélange.

V. — ESSAI D'INTERPRÉTATION DES FAITS

A. Au début de ce mémoire, on indiquait que l'on pouvait

[1] Dans la deuxième partie de ce travail, nous reviendrons sur la formation des précipités donnant naissance à un phénomène électrique.

a priori concevoir la possibilité de variations dans la valeur de la différence de potentiel au contact de deux électrolytes miscibles A, B.

Mes expériences prouvent qu'il en est réellement ainsi : 1° lorsque B étant de l'eau pure, A est une dissolution de sel subissant la dissociation hydrolytique ou une dissolution renfermant un mélange d'électrolytes ; 2° quand B et A sont des concentrations différentes d'un même mélange ou d'un même sel hydrolysé ; 3° quand B et A constituent des dissolutions aqueuses de certains électrolytes différents.

On a constaté que, dans ce troisième cas, les variations de la différence de potentiel au contact sont faibles : quelques millivolts. Ces variations se produisent si l'un des électrolytes en présence, doué d'une certaine concentration par rapport à l'autre, est un acide ou une base, c'est-à-dire un électrolyte renfermant des ions à grande vitesse ($\overset{+}{H}$, $\overset{-}{OH}$). Il est possible que les variations se manifestent dans les conditions de dissymétrie créée par la surface fraîche de contact de mes chaînes liquides avec des électrolytes quelconques. Mais le phénomène électrique produit est trop faible pour impressionner les instruments de mesure ; cela résultant très probablement de la petitesse relative de la vitesse de migration des ions de ces électrolytes.

B. On a également montré au commencement de ce travail que l'on pouvait supposer *a priori*, que, du fait de la diffusion plus rapide de l'un des électrolytes opposés l'un à l'autre ou mélangés et opposés à l'eau, il se formait une zone de transition plus riche, en substance la plus diffusible, que celle que l'on obtiendrait par le mélange des deux liqueurs réunies directement.

D'autre part, en étudiant dans le chapitre premier la dissolution de sulfate de cuivre, on a vu comment, pour expliquer le phénomène électrique apparu dans la chaîne

$$SO^4Cu \mid H^2O \mid SO^4Cu$$

symétrique pour les concentrations, je fus amené à admettre

l'existence en [1] (contact frais) entre SO^4Cu, H^2O, d'une couche de solution relativement plus riche en acide sulfurique que celle qui résulterait de la dilution simple de la liqueur étudiée. On faisait ainsi l'hypothèse que l'acide plus diffusible était venu enrichir la zone de transition.

Il m'a paru important de contrôler expérimentalement le fait, sinon quantitativement, du moins approximativement, dans le cas du sulfate de cuivre et de quelques mélanges opposés à l'eau pure.

Pour cela, on organise d'abord la chaîne :

$$MR \mid H^2O \mid MR$$

à contacts immobiles obtenus sans précautions spéciales par superposition des liquides suivant les densités. Une telle chaîne ne donne pas d'ordinaire de phénomène électrique [1]. Cela vérifié, on introduit d'un seul côté en [1] dans la zone de transition des liquides MR, H^2O, et, au moyen d'une pipette, un mélange moins dense que MR et obtenu en ajoutant à une dilution convenable de MR une dose appropriée de la substance *m* que l'on suppose former le front de diffusion dans le cas d'une surface fraîche de contact. Ce sera SO^4H^2 pour la dissolution de sulfate de cuivre, Na OH pour le mélange $SO^4Na^2 + NaOH$, etc. On recherche le signe et la grandeur du phénomène apparu dans la chaîne et l'on compare aux résultats obtenus dans les conditions ordinaires de formation d'une surface fraîche par la méthode d'écoulement par exemple.

L'examen de ce tableau prouve que l'introduction en [1] entre les deux chaînons MR | H^2O de la chaîne symétrique

[1] La superposition des liquides doit se faire dans de hautes éprouvettes immergées dans l'eau pure. Sinon on observe parfois que des couches liquides de MR débordant dans la masse d'eau favorisent la séparation des substances inégalement diffusibles et qu'un phénomène électrique apparaît. Dans ce cas, il suffit de siphonner quelques instants la partie supérieure du liquide de l'éprouvette, qui est alors remplacée par de l'eau pure pour retrouver le zéro cherché.

pour les concentrations, d'une couche intermédiaire, enrichie d'une certaine dose de la substance la plus diffusible du mélange MR fait apparaître dans le circuit un phénomène électrique. Pour le signe et l'ordre de grandeur, ce phénomène est comparable au courant électrique constaté dans la chaîne ordinaire, du fait de l'existence d'une surface fraîche de contact en [1].

LIQUIDES MR opposés à H^2O dans la chaîne symétrique MR | H^2O | MR [1]	On intercale en [1] entre MR | H^2O une dilution de MR additionnée de	POLARITÉ de MR du côté [1] et intensité en millivolts du phénomène électrique apparu	
		Quand dans la chaîne symétrique il y a écoulement en [1]	Quand dans la chaîne au repos (sans force électromotrice) on intercale la couche intermédiaire en [1]
SO^4Cu de densité 1192	Quelques gouttes de SO^4H^2	— 62	— 48
SO^4Na^2 de densité 1036 + traces de SO^4H^2	Quelques gouttes de SO^4H^2	— 22	— 28
SO^4Na^2 + faibles quant. de NaOH.	Quelques gouttes de Na O H normale	+ 73	+ 30
0,25 molécule gr. par litre SO^4Mg + 0,02 molécule SO^4H^2	0,005 moléc. SO^4H^2	— 56 environ	— 50
0,5 molécule gr. par litre K Cl + 0,04 molécule gr. H Cl.	0,003 molécule HCl	— 71	— 40

D'après ces résultats expérimentaux, il semble parfaitement légitime d'admettre que la surface fraîche de contact provoque entre les deux liquides la formation d'une couche de transition plus riche en substance très diffusible que celle qui résulterait de la simple dilution de MR. Il y a ainsi, grâce à l'inégale diffusibilité des électrolytes mélangés [1], création d'un nouveau

[1] Quand il s'agit de deux substances mélangées ayant un ion commun, la plus diffusible est celle dont l'ion commun est le plus rapide dans les conditions de l'expérience. Cet ion, qui constituera le front de diffusion de la cou-

chaînon qui rompt la symétrie de la chaîne liquide. La com-

che intermédiaire, pourra donc jouer un rôle important dans la production de la différence de potentiel du côté mobile en [1].

Considérons le tableau suivant de la vitesse de migration de quelques ions d'après Kohlrausch und Holborn. *Leitvermögen der Elektrolyte.* p. 200, 1898.

Vitesse de migration des cathions

(transportant des charges +)

Concentration en équivalents grammes par litre	K	Na	AzH^4	1/2 Ca	1/2 Mg	1/2 Zn	1/2 Cu	1/2 Cd	H
0	65,3	44,4	64,2	53	49	47,5	49	»	318
0,001	63,7	42,9	62,7	47,8 44	43 40	42,3 38	41	37	314
0,1	55,8	35	54,8	29,4	25 20	24 17	15	13	296

Vitesse des anions

(charriant des charges —)

Concentration en équivalents grammes par litre	Cl	I	AzO^3	ClO^3	CH^3 | COO	1/2 SO^4	1/2 $(COO)^2$	OH	
0	65,9	66,7	60,8	56,2	33,7	69,7 70	63	174	Br = Cl + 1 Fl = Cl — 20
0,001	64,4	65,1	59,3	54,1	32,6	64 60	58 56	171	
0,1	56,5	57,3	51,4	43,2	26,4	41,9 30	39	157	

L'examen de ce tableau suggère les réflexions suivantes :

1° Quand une différence de potentiel apparaît dans la chaîne :

Mélange | H^2O | Mélange, on trouve toujours une différence appréciable dan la vitesse de migration des ions non communs du Mélange. Quand aucune forc électro-motrice ne prend naissance, malgré que les proportions des électro lytes agissant paraissent convenables pour sa production, on constate de vitesses très voisines pour les ions non communs.

Voici quelques exemples typiques légitimant ces remarques :

a) Nos 125 et 134.

Mélanges de : Bromure de K et bromure de AzH^4 ne donnent pas de ph

pensation exacte n'est plus possible entre les différences de potentiel [1] et [2]. Une force électromotrice apparaît dans le circuit : c'est le phénomène que nous avons mis en évidence dans ce mémoire.

VI. — APPLICATIONS DES RÉSULTATS

A. CONSTANCE DES CONTACTS LIQUIDES. — Dans certains cas on peut se proposer d'avoir un contact MR | H^2O; MR | M'R'

nomène électrique. — Chlorure et iodure de K ne donnent pas de phénomène.
Or, K et AzH^4 ont des vitesses très voisines de 55.
Cl et I » » 57.

b) N° 12. Mélange de 0,5 SO^4H^2 + 0,01 HCl donne + 1 millivolt.
Les ions diffèrent : 1/2 SO^4 a une vitesse n'atteignant pas 50.
Cl » dépassant 56 certainement.

c) N° 189. Mélange de 0,25 SO^4 Mg + 0,025 SO^4H^2 donne 89 millivolts.
Les cathions diffèrent : 1/2 Mg a la vitesse de migration 25 environ.
H a une vitesse d'environ 300.

d) N° 180. Mélange de 0,25 SO^4Na^2 + 0,01 NaOH donne + 76 millivolts.
Les ions diffèrent : 1/2 SO^4 a une vitesse n'atteignant pas 50.
OH » d'environ 160.

e) N°s 73, 85, 103.
Mélange de 0,1 KCl + 1 NaCl donne — 5 millivolts.
0,1 KCl + 0,5 $CaCl^2$ — 28 »
0,1 KCl + 0,5 $ZnCl^2$ — 40 »

Les cathions diffèrent. Tandis que K a une vitesse d'environ 55, les autres cathions ont la vitesse 35 pour Na, 29 environ pour 1/2 Ca; 20 pour 1/2 Zn.

2° Quand des dissolutions équinormales de sels ayant le seul ion métal distinct sont additionnées chacune de la même quantité convenable d'un électrolyte à même acide mais à cathion différent, on obtient des mélanges actifs. La force électro-motrice créée par ces mélanges est en rapport de grandeur avec la différence de vitesse des ions non communs dans chaque dissolution : elle varie dans le même sens.

Cela est prouvé par les essais nos 73, 85, 103 déjà cités.

KCl + NaCl donne — 5 millivolts et la différence des viteses K et Na égale 20 environ.

KCl + $CaCl^2$ donne — 28 millivolts et la différence des vitesses K et 1/2 Ca égale 26 environ.

KCl + $ZnCl^2$ donne — 40 millivolts et la différence des vitesses K et Zn égale 35 environ.

Cette remarque est également légitimée, par l'examen d'autres essais : nos 175, 189, 197, 202, 209, 230 par exemple.

Pour la même dose d'acide SO^4H^2 ajoutée à des solutions 1/2 normales de

facile à reproduire, sans changement appréciable pour la valeur de la différence de potentiel du couple.

On y parviendra en provoquant le mélange des liquides au niveau du contact direct. C'est d'ailleurs ce qui, pratiquement, a lieu le plus souvent quand on superpose les liqueurs d'après l'ordre des densités.

B. Recherche de la pureté des électrolytes [1]. — Dans le cours de ce travail, j'ai eu maintes fois l'occasion, après un simple essai d'écoulement suivant ma méthode, de constater que certains produits commerciaux qualifiés purs étaient impurs.

En particulier, j'ai pu caractériser des traces de potassium et de sodium dans une dissolution d'acide bromhydrique ; des traces infinitésimales d'acide chlorhydrique dans du chlorure de sodium purifié. J'ai pu affirmer la souillure d'acides : tartrique, phosphorique, trichloracétique par des traces d'autres acides.

sulfates divers, on trouve une force électro-motrice en rapport avec la différence de vitesse de l'ion H et des ions Zn, Na, etc.

Sels considérés	Force électro-motrice	Vitesse des cathions
SO^4Na^2	— 61 millivolts	35
SO^4Mg	— 89 »	25
SO^4Cd	— 92 »	13 env.
SO^4Zn	— 92 »	17
SO^4Mn	— 99 »	?
SO^4Cu	— 112 [1] »	15

Il est donc hors de conteste que *la force électro-motrice créée dans les conditions particulières de nos chaînes liquides est en rapport étroit de causalité avec la vitesse de migration des ions.*

[1] On remarquera que la valeur trouvée pour $SO^4 Cu + SO^4H^2$ est 112 au lieu de 92-99 pour les sulfates de Cd, Zn, Mn, dont les cathions ont à peu près la même vitesse. Une explication plausible est fournie par cette considération : que la dissociation hydrolytique de $SO^4 Cu$ est plus grande que celle des $SO^4 Cd$, SO^4Zn et que par suite la quantité réelle de $SO^4 H^2$ dans la dissolution est plus grande pour $SO^4 Cu$ que pour les autres sels (voir plus loin p. 57).

[1] M. Chanoz, Recherche de la pureté des électrolytes. Fixation d'une limite supérieure au degré d'hydrolyse des dissolutions salines concentrées par l'emploi de chaînes liquides symétriques présentant une surface fraîche de contact *(Comptes rendus de l'Académie*, 27 novembre 1905).

J'ai pu soupçonner qu'un sel de magnésium contenait des métaux alcalins, qu'un échantillon de chlorhydrate d'ammoniaque renfermait des traces d'un anion différent etc...

Si, dans les conditions que j'ai précisées, l'on pratique l'écoulement d'un électrolyte dans l'eau pure, on pourra affirmer que cet électrolyte est impur si un courant électrique apparaît dans le circuit fermé. Le côté MR mobile est-il négatif dans la chaîne ? On recherchera dans l'électrolyte des métaux étrangers ou de l'acide libre (H^+). Si MR paraît positif, il contient comme impureté un anion de vitesse différente du sien propre.

C. Indications sur l'hydrolyse. — I. Quand un sel, après des purifications successives minutieuses, continue à donner dans les conditions de mes expériences la même force électromotrice par rapport à l'eau pure, il paraît bien légitime d'admettre que ce sel subit la dissociation hydrolytique ; c'est, on se le rappelle, ce que je fus amené à admettre pour le sulfate de cuivre.

Si la chaîne mobile (en [1]) a le signe positif, on en conclura que la dissolution MR contient des $\overline{OH}$, que le sel est à acide faible et base forte. Dans le cas d'une polarité négative, il s'agit sans nul doute d'un acide fort et d'une base faible. C'est ce qui se produit pour les sels $SO^4 Cu$, $Zn Cl^2$, etc...

II. — L'étude des mélanges de sels alcalins et d'acides (ion électro-positif commun) a montré en particulier que, pour des doses croissantes d'acides ajoutées à une solution saline donnée, la force électro-motrice produite dans la chaîne s'accroît, passe par un maximum, puis décroît ensuite. Dans la partie ascendante de la courbe, les variations sont régulières. On peut admettre, avec une approximation suffisante, que dans cette position de la courbe pour des valeurs rapprochées de la différence de potentiel, le phénomène électrique est proportionnel à la dose d'acide du mélange.

Si donc on a un mélange renfermant de faibles quantités d'acide, on déterminera cette dose d'acide ainsi qu'il suit :

facile à reproduire, sans changement appréciable pour la valeur de la différence de potentiel du couple.

On y parviendra en provoquant le mélange des liquides au niveau du contact direct. C'est d'ailleurs ce qui, pratiquement, a lieu le plus souvent quand on superpose les liqueurs d'après l'ordre des densités.

B. Recherche de la pureté des électrolytes[1]. — Dans le cours de ce travail, j'ai eu maintes fois l'occasion, après un simple essai d'écoulement suivant ma méthode, de constater que certains produits commerciaux qualifiés purs étaient impurs.

En particulier, j'ai pu caractériser des traces de potassium et de sodium dans une dissolution d'acide bromhydrique ; des traces infinitésimales d'acide chlorhydrique dans du chlorure de sodium purifié. J'ai pu affirmer la souillure d'acides : tartrique, phosphorique, trichloracétique par des traces d'autres acides.

sulfates divers, on trouve une force électro-motrice en rapport avec la différence de vitesse de l'ion H et des ions Zn, Na, etc.

Sels considérés	Force électro-motrice	Vitesse des cathions
—	—	—
SO^4Na^2	— 61 millivolts	35
SO^4Mg	— 89 »	25
SO^4Cd	— 92 »	13 env.
SO^4Zn	— 92 »	17
SO^4Mn	— 99 »	?
SO^4Cu	—112[1] »	15

Il est donc hors de conteste que *la force électro-motrice créée dans les conditions particulières de nos chaînes liquides est en rapport étroit de causalité avec la vitesse de migration des ions.*

[1] On remarquera que la valeur trouvée pour $SO^4 Cu + SO^4H^2$ est 112 au lieu de 92-99 pour les sulfates de Cd, Zn, Mn, dont les cathions ont à peu près la même vitesse. Une explication plausible est fournie par cette considération : que la dissociation hydrolytique de $SO^4 Cu$ est plus grande que celle des $SO^4 Cd$, SO^4Zn et que par suite la quantité réelle de $SO^4 H^2$ dans la dissolution est plus grande pour $SO^4 Cu$ que pour les autres sels (voir plus loin p. 57).

[1] M. Chanoz, Recherche de la pureté des électrolytes. Fixation d'une limite supérieure au degré d'hydrolyse des dissolutions salines concentrées par l'emploi de chaînes liquides symétriques présentant une surface fraîche de contact *(Comptes rendus de l'Académie*, 27 novembre 1905).

J'ai pu soupçonner qu'un sel de magnésium contenait des métaux alcalins, qu'un échantillon de chlorhydrate d'ammoniaque renfermait des traces d'un anion différent etc...

Si, dans les conditions que j'ai précisées, l'on pratique l'écoulement d'un électrolyte dans l'eau pure, on pourra affirmer que cet électrolyte est impur si un courant électrique apparaît dans le circuit fermé. Le côté MR mobile est-il négatif dans la chaîne ? On recherchera dans l'électrolyte des métaux étrangers ou de l'acide libre (H^+). Si MR paraît positif, il contient comme impureté un anion de vitesse différente du sien propre.

C. Indications sur l'hydrolyse. — I. Quand un sel, après des purifications successives minutieuses, continue à donner dans les conditions de mes expériences la même force électromotrice par rapport à l'eau pure, il paraît bien légitime d'admettre que ce sel subit la dissociation hydrolytique ; c'est, on se le rappelle, ce que je fus amené à admettre pour le sulfate de cuivre.

Si la chaîne mobile (en [1]) a le signe positif, on en conclura que la dissolution MR contient des $\overline{OH}$, que le sel est à acide faible et base forte. Dans le cas d'une polarité négative, il s'agit sans nul doute d'un acide fort et d'une base faible. C'est ce qui se produit pour les sels SO^4 Cu, Zn Cl^2, etc...

II. — L'étude des mélanges de sels alcalins et d'acides (ion électro-positif commun) a montré en particulier que, pour des doses croissantes d'acides ajoutées à une solution saline donnée, la force électro-motrice produite dans la chaîne s'accroît, passe par un maximum, puis décroît ensuite. Dans la partie ascendante de la courbe, les variations sont régulières. On peut admettre, avec une approximation suffisante, que dans cette position de la courbe pour des valeurs rapprochées de la différence de potentiel, le phénomène électrique est proportionnel à la dose d'acide du mélange.

Si donc on a un mélange renfermant de faibles quantités d'acide, on déterminera cette dose d'acide ainsi qu'il suit :

1° On mesurera la force électro-motrice V donnée à l'écoulement par le mélange étudié suivant ma méthode des chaînes symétriques pour les concentrations ;

2° On ajoutera une quantité connue m du même acide au mélange; la force électro-motrice deviendra $V + dv$.

On appelant x la dose d'acide cherchée, on aura évidemment $\frac{x}{x+m} = \frac{V}{V+dv}$ d'où $x = \frac{mV}{dv}$ [1]

Considérons un sel à acide fort, subissant la dissociation hydrolytique. Au point de vue qui nous occupe, la dissolution d'un tel sel peut être comparée à la dissolution du mélange précédent de sel neutre et d'acide. Le raisonnement employé pour le mélange paraît, à première vue, légitimement applicable à la dissolution saline. Une restriction importante s'impose cependant. Quand, à la dissolution hydrolysée contenant x molécules grammes d'acide, on ajoute m de ce même acide, on n'obtient pas $(x + m)$ molécules grammes d'acide libre, car il y a modification de l'équilibre antérieur de dissociation. Une certaine quantité Δ rétrograde à l'état de molécule saline intacte. La dose d'acide existant réellement est $x + m - \Delta$ au lieu de $x + m$. La formule réelle faisant connaître x n'est donc pas [1] $x = \frac{Vm}{dv}$ comme dans le cas du mélange ordinaire, mais bien $x = \frac{(m - \Delta)V}{dv}$ [2].

En admettant pour valeur de x, celle de l'équation [1] on commettra d'après [2] une erreur par excès qu'il n'est pas facile d'évaluer. Cette donnée tirée de [1], quoique inexacte, a cependant, un certain intérêt ; elle renseigne sur la limite supérieure que ne dépasse pas l'hydrolyse dans la dissolution saline considérée.

Dans le tableau suivant, j'ai réuni quelques chiffres obtenus d'après la formule [1] :

Solution étudiée	Le nombre de molécules dissociées pour 1000 molécules du sel est inférieur à
—	—
$CdCl^2$ 0,5 normale	0,5
CdI^2 0,5 »	0,5
ZnI^2 0,5 »	0,7
SO^4Mn 0,5 »	0,2
SO^4Zn 0,5 »	0,03
SO^4Cd 0,5 »	0,02
SO^4Cu 0,5 »	0,5

DEUXIÈME PARTIE

DE L'INTERPOSITION DES MEMBRANES DANS LES CHAINES LIQUIDES

CHAPITRE PREMIER

De l'action des membranes de liaison dans les chaînes liquides.

§ 1. — HISTORIQUE

Il m'a paru intéressant de résumer dans ce paragraphe quelques travaux qui, sans être intimement liés à ce sujet, peuvent s'y rattacher néanmoins.

I. HITTORF[1], dans ses recherches sur les nombres de transport des ions (nombres d'Hittorf) disposait normalement aux lignes de flux du courant employé des membranes animales, d'argile ou de papier dans le but d'obtenir une séparation simple de l'électrolyte en différentes portions, pour l'analyse.

Indépendamment des perturbations amenées dans le déplacement des produits de décomposition, par les courants osmotiques créés, l'emploi de pareilles membranes n'est pas sans autre inconvénient d'après BEIN.

Dans le cours de ses recherches sur les nombres de transport des ions WILLI BEIN[2], le premier, a constaté que l'on trouvait pour valeurs de ces nombres des chiffres différents suivant

[1] Hittorf, *Poggendorf Annalen* 103.

[2] Willi Bein, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 25, 1898.

que l'on opérait dans des conditions correctes avec ou sans diaphragmes. En particulier, il fait remarquer[1] qu'en opérant sur une dissolution de sulfate de cuivre la valeur du nombre de transport de Cu est la même (0,36) avec ou sans diaphragme d'argile ; mais elle est plus faible si l'on opère avec une membrane vivante : vessie de poisson (0,21).

Dans son mémoire sur les nombres de transport de l'acide sulfurique M. O.-F. Tower[2] donne un tableau des valeurs trouvées par les divers expérimentateurs : Wiedemann, Hittorf, Bein et Stark. Tandis que Tower trouve 178,8 pour la valeur la plus probable du nombre de transport (1000 n.) de l'acide sulfurique à la température de 20 degrés et en solution diluée, Stark, en opérant avec un diaphragme de 17 à 20 degrés, trouve des valeurs allant de 163 pour une solution 0,5 normale à 136 pour la solution 0,06 normale. Les nombres de Tower concordent assez bien avec ceux de Willi Bein également obtenus sans membrane. La différence des résultats indique l'influence du diaphragme.

Bein avait admis que les membranes animales dans les solutions fortement diluées agissent de façon inégale sur les vitesses des deux ions ; ces membranes seraient moins perméables pour un ion que pour celui du signe contraire. Dans les essais de Stark, le diaphragme arrêterait donc plus facilement l'ion $\overset{+}{H}$ que l'ion $\overset{-}{SO^4}$.

II. A propos des membranes de précipité de Traube, Pfeffer, M. W. Ostwald[3] dit qu' « il ne peut pas être question de perméabilité ou d'imperméabilité d'une membrane donnée pour des sels déterminés, mais bien pour des ions déterminés ». Ainsi la membrane de ferrocyanure de cuivre est perméable à KCl parce qu'elle laisse passer les ions K^+ et Cl^-. Elle arrête $Ba\,Cl^2$, car Cl seul la traverse.

[1] Willi Bein, *Wiedemann Annalen*, 46, p. 53, 1892.
[2] O. F. Tower, *Journal de Chimie Physique*, p. 1, 1905.
[3] W. Ostwald, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, p. 71-82, 1890.

M. Ostwald réalise l'expérience suivante :

Dans la chaîne $SO^4 Cu \underset{[1]}{|} Fe Cy^6 K^4 \underset{[2]}{|} SO^4 Cu$ munie de membranes de papier parchemin en [1] et [2], il fait passer le courant électrique de deux piles Leclanché. Au début, il observe 40 degrés de déviation du galvanomètre utilisé, puis ensuite 10 pendant un jour environ. Cela constaté, il enlève la pile et referme le circuit sur le galvanomètre ; il obtient un fort écart négatif du galvanomètre indiquant un courant de polarisation. De plus, il remarque un dépôt de cuivre métallique sur le papier parchemin regardant le pôle positif de la pile.

La membrane de ferrocyanure de cuivre formée en couche excessivement mince dans les pores du papier est imperméable aux ions Cu^+, mais perméable aux autres ions K^+, $Fe Cy^{6-}$.

L'ion Cu^+ arrêté du côté positif est déchargé par l'ion Ferro : $Fe (Cy^6)^{IV}$ qui devient Ferri : $Fe (Cy^6)^{III}$; du cuivre se dépose à l'état métallique sur la paroi hémiperméable qui *se conduit ainsi comme une électrode métallique.*

D'après les idées de M. Ostwald, si des solutions salines sont séparées par des membranes perméables à certains ions seulement, existant dans les liquides, les membranes deviendront le siège de véritables forces électro-motrices. Dans le cas d'une membrane séparant une dissolution saline et de l'eau pure, perméable seulement aux ions négatifs, ces derniers, sous l'action de la pression osmotique, traverseront la membrane jusqu'à équilibre obtenu entre la pression osmotique et les forces électro-statiques dérivant des charges ioniques séparées. On aura donc une couche double électrique sur la membrane considérée. La différence de potentiel dépendra seulement de la pression osmotique et de la température.

III. M. Jean Perrin[1] constate que les liquides sans pouvoir ionisant : chloroforme, éther, etc., ne subissent pas l'osmose

[1] M. Jean Perrin, Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales *(Journal de Chimie Physique*, 1904 et 1905).

électrique. Il trouve que, pour les autres liquides et leurs dissolutions salines qui constituent de bons électrolytes, le sens et l'intensité de l'osmose électrique pour un champ donné, dépendent de la qualité du diaphragme et du liquide.

Il en déduit que, par l'action des ions contenus dans une liqueur, il y a électrisation au contact du diaphragme et du liquide ; par suite, le champ intervenant il y a entraînement du liquide dans un sens qui dépend de son signe, inverse de celui du diaphragme immobile : c'est l'osmose électrique.

L'électrisation aurait lieu par une fixation des ions dans la couche liquide immédiatement contiguë et adhérente à la paroi. En regard et à une faible distance se trouveraient les ions inversement chargés et assez éloignés de la paroi pour pouvoir, sous l'influence du champ, subir un déplacement tangentiel.

Parmi les ions monovalents, $\overset{+}{\mathrm{H}}$ et $\overset{-}{\mathrm{OH}}$ ont une action prépondérante ; elle serait due à leur grande mobilité qui, d'après M. Langevin, est en rapport avec leur petitesse. Plus petits que tous les autres, ces ions se rapprochent davantage de la paroi et s'y fixent, donnant à la membrane le signe de leurs charges. En général, une paroi est positive en milieu acide, négative en milieu alcalin.

Quant aux ions polyvalents, ils sont trop gros pour s'approcher suffisamment de la membrane et la charger directement. Mais si des ions très actifs $\overset{+}{\mathrm{H}}$ ou $\overset{-}{\mathrm{OH}}$ ont déjà pénétré, à cause de leur petitesse, dans la zone liquide adhérente à la paroi, ils jouent le rôle de « mordant » vis-à-vis des ions polyvalents de signe opposé, et ces ions polyvalents neutralisent plus ou moins les charges du mordant, pouvant même changer le signe de l'électrisation de la paroi, surtout si leur valence est élevée.

§ II. — RECHERCHES PERSONNELLES

I. But du travail. — Je me suis proposé de rechercher si l'introduction d'une membrane bien lavée dans une chaîne liquide symétrique pour les concentrations donne un phénomène électrique, et d'étudier la nature de ce phénomène.

II. Conditions expérimentales. — Soit une chaîne liquide $MR \underset{[1]}{|} M'R' \underset{[2]}{|} MR$. Pour rechercher quelle action provoque dans cette chaîne en [1] la présence d'une membrane, il suffira d'étudier d'abord la chaîne à contacts directs : [1] [2] (comme dans la première partie de ce mémoire), puis de faire une nouvelle étude après interposition en [1] entre MR et M'R' de la membrane convenablement préparée. La différence des résultats obtenus dans les deux expériences donnera évidemment des renseignements sur l'effet de la membrane. Pour ce qui concerne la première détermination et les conditions de mesure, on n'a qu'à se reporter à la technique expérimentale de la première partie (p. 21). On insiste seulement ici sur : 1° l'introduction de la membrane dans la chaîne liquide; 2° la préparation des membranes utilisées dans ces essais.

1° *Mise en position de la membrane.* — Un tube de verre en U dont les branches ont à peu près 7 centimètres de long

La figure 4 représente le tube en U muni de sa membrane *Mom*, et qui, rempli de MR est placé entre D_1, V dans les essais sur les membranes (voir fig. 2, page 20.)

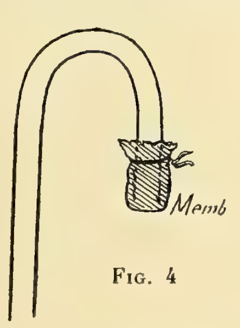


Fig. 4

et 1 centimètre environ de diamètre intérieur, ouvert à une extrémité, est obturé à l'autre bout par la membrane étudiée.

La membrane est assujettie sur le tube par une ligature faite avec une bande étroite de caoutchouc bien lavée (fig. 4).

Dans certains cas, quand il s'agit de lame d'argile ou de plaque mince de gélatine, le diaphragme est fixé à chaud par une application de mastic Golaz. Si l'on veut opérer sur la gélatine diluée, on plonge plus ou moins dans une solution chaude de cette substance l'extrémité du tube à obturer ; par refroidissement, on obtient un bouchon plus ou moins long de gélatine bien adhérent qui, dans ce cas, constitue la membrane. Le tube rempli de l'un des liquides MR ou M′R′ est renversé avec précaution, de telle façon qu'il complète la chaîne MR $\underset{[1]}{|}$ M′R′ | MR ouverte en [1] avant l'arrivée du tube à membrane.

2° *Préparation des membranes.* — Toutes les membranes utilisées dans mes recherches ont subi un nettoyage minutieux.

Les : parchemin animal, papier sulfurisé, caoutchouc, membrane coquillière de l'œuf, lame d'argile, vessie de porc, peaux de chamois, de grenouille, coton hydrophile, amadou, papiers filtres divers[1], collodion desséché utilisés ont été longuement lavés à l'eau distillée pendant de longues heures, pendant plus d'un mois pour certaines membranes.

Les membranes étaient souvent remuées dans la masse d'eau distillée renouvelée fréquemment et, quand cela était possible (membranes molles et résistantes), malaxées, exprimées fortement. Une étude de la conductibilité électrique de l'eau de macération permettait de suivre la marche de la purification des membranes. Enfin, la plupart du temps, les membranes ainsi lavées étaient immergées pendant parfois des heures, des jours dans l'un des liquides devant servir à l'expérience.

La gélatine utilisée, de diverses provenances : A, B, C, en lames minces, blanches, était mise à macérer, dans l'eau dis-

[1] J'ai fait quelques essais avec l'agar-agar. Ils n'ont pas réussi, à cause de l'impossibilité d'obtenir un « bouchon » adhérent aux parois du tube en U.

J'ai renoncé également à expérimenter sur la colle de poisson *vraie :* je ne suis jamais parvenu à la débarrasser des sels qu'elle contient.

tillée froide qui la gonfle sans la dissoudre, pendant plusieurs jours, avec renouvellement fréquent du liquide. Les lames égouttées étaient ensuite desséchées avec soin pour redonner des feuilles que l'on collait à la cire sur le tube en U. On dissolvait cette gélatine dans de l'eau distillée pour obtenir les bouchons obturateurs.

Un lavage aussi minutieux est surtout important quand on opère avec des dissolutions très diluées. Des déterminations faites avec plusieurs doubles de papier à filtrer lavés donnaient encore quelques millivolts lorsqu'on les utilisait comme membrane dans une chaîne : H^2O | H^2O en évitant très soigneusement la filtration par différence de niveau (phénomène de Quincke). Cela était dû à des traces infinitésimales de substances qui, se diffusant dans la faible masse d'eau du tube en U bien rincé, donnaient une dissolution opposée à H^2O (au lieu de H^2O opposée à H^2O). Le changement du liquide du tube supprimait en effet le phénomène électrique ainsi constaté.

A propos de cette particularité, je ferai remarquer que les membranes *vivantes* (peau de grenouille, par exemple) donnent un phénomène électrique quand leurs deux faces sont baignées par la même dissolution d'électrolyte même concentrée[1].

Je me suis assuré qu'avec les diaphragmes utilisés dans les expériences suivantes, on n'avait pas de différence de potentiel dans de pareilles conditions.

3° *Exemples d'expériences.* — Soit un tube en U coiffé à une extrémité de parchemin animal ayant subi un lavage à l'eau distillée durant quinze jours, et immergé depuis plusieurs jours dans la dissolution SO^4Na^2 de densité 1036.

a) Le tube rempli de la solution SO^4Na^2 est renversé avec précautions, la branche ouverte dans SO^4Na^2, la branche

[1] Voir M. Chanoz, Contribution à l'étude des phénomènes électriques présentés par la peau récente de grenouille au contact des dissolutions acides (*Journal de Physiol. et Pathol. générale*, septembre 1905) [Bibliographie].

obturée par la membrane dans la grande masse d'eau pure de la chaîne : $SO^4Na^2 \underset{[1]}{|} H^2O | SO^4Na^2$ ainsi fermée en [1] par la membrane.

Une chaîne : $SO^4Na^2 | H^2O | SO^4Na^2$ par contact direct ne donne aucun phénomène électrique. Quand la membrane est en [1], une différence de potentiel apparaît dans le circuit. Le côté SO^4Na^2 adhérent à la membrane est négatif pendant toute la durée de l'essai.

On trouve que le phénomène électrique constaté est régi par la loi de Ohm. Il s'agit donc d'une véritable force électromotrice créée par la présence de la membrane de parchemin.

L'intensité de la force électro-motrice considérée dépend de l'état des couches liquides avoisinant la membrane. Quand l'eau est pure, le phénomène est maximum. Il diminue naturellement par la diffusion de SO^4Na^2 au-dessous de la membrane. Le déplacement du tube en U dans l'eau ou bien l'agitation de l'eau autour du tube, en renouvelant la couche d'eau pure au niveau de la membrane, augmente à ce moment la valeur de la différence de potentiel constatée.

Pratiquement, il y a donc à considérer *un maximum de la différence de potentiel*, maximum qui, étant donné les conditions de sa constatation, est relativement assez constant pour des expériences distinctes.

Dans une première expérience de trente et une heures de durée, j'ai obtenu les chiffres extrêmes suivants : 133 millivolts par l'agitation, 30 millivolts après un repos prolongé. Cette expérience était faite, l'épiderme assez lisse de la membrane touchant l'eau distillée.

La membrane est alors retournée face pour face : l'hypoderme frangé irrégulier prend contact avec H^2O. A l'intensité près, on constate les mêmes phénomènes que dans la première partie de l'expérience ; par agitation, on trouve 87 millivolts seulement.

Dans une troisième phase de l'essai on remet la membrane l'épiderme dans l'eau. Le phénomène électrique atteint 119 mil-

livolts par agitation; après 1 h. 20 de repos il égale encore 76 millivolts.

b) Si le tube en U est rempli d'eau pure et que la membrane considérée soit placée horizontalement dans la dissolution de SO^4Na^2, on constate que la différence de potentiel comparable, au début de l'essai, à celle des expériences précédentes s'abaisse très rapidement en tendant vers 0.

Cela est naturel. Par diffusion, il se forme en effet du côté H^2O une couche plus dense de SO^4Na^2 qui baigne la membrane après l'avoir traversée. Et la membrane, en rapport par ses faces avec des couches de composition de plus en plus voisines, devient bientôt inactive par raison de symétrie.

III. Résultats expérimentaux. — Dans les tableaux suivants sont résumées mes expériences concernant : 1° l'étude de diverses membranes séparant l'eau pure des électrolytes purs non hydrolysés; 2° l'étude de quelques membranes séparant l'eau pure des mélanges d'électrolytes ou des électrolytes hydrolysés; 3° l'étude de membranes séparant deux électrolytes.

Les tableaux font connaître : le maximum de la différence de potentiel observé pendant l'agitation du liquide et la valeur constatée après un certain temps de repos. Une colonne renseigne sur le phénomène observé durant l'écoulement en [1] avant l'introduction de la membrane dans la chaîne liquide.

NUMÉRO d'ordre de l'essai	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE utilisée pour relier les deux liquides (après un lavage minutieux)	POLARITÉ de MR du côté de la chaîne où se trouve la membrane en [1] Différence de potentiel observée en millivolts		DURÉE DE L'ESSAI
	Le plus dense MR placé au-dessus de la membrane	Le moins dense placé sous la membrane		Maximum après une agitation convenable	Après un certain temps de repos	

A. — Forces électro-motrices développées par les membranes séparant l'eau et les électrolytes.

1° Electrolytes purs.

NUMÉRO	Le plus dense	Le moins dense	MEMBRANE	Maximum	Après repos	DURÉE
1	SO^4Na^2 de densité 1036[1]	H^2O	Parchemin animal dont l'épiderme est au contact de l'eau.	— 43	— 32	48 h.
2	Id.	Id.	Id.	— 60	— 50	23 h.
			Parchemin animal.			
3	Id.	Id.	1° Hypoderme touche l'eau.	— 44		22 h.
3 *bis*	Id.	Id.	2° Epiderme touche l'eau.	— 80		23 h.
3 *ter*	Id.	Id.	3° Hypoderme touche l'eau.	— 47		24 h.
			Parchemin animal lavé durant 15 jours et immergé plusieurs jours dans SO^4Na^2.			
4	Id.	Id.	1° Epiderme touche H^2O.	— 133		31 h.
4 *bis*	Id.	Id.	2° Epiderme touche SO^4Na^2.	— 87		16 h.
4 *ter*	Id.	Id.	3° Epiderme touche H^2O.	— 119		1 h. 20′
			Parchemin animal lavé durant 15 jours et immergé plusieurs jours dans SO^4Na^2.			
5	Id.	Id.	1° Epiderme touche H^2O.	— 85		24 h.
5 *bis*	Id.	Id.	2° Epiderme touche SO^4Na^2.	— 65		24 h.
			Parchemin animal resté 33 jours dans l'eau pure. A fermenté, est devenu visqueux.			
6	Id.	Id.	1° Epiderme touche l'eau.	— 81	— 25	10 j.
6 *bis*	Id.	Id.	2° Epiderme touche SO^4Na^2.	— 67		12 h.

[1] Le circuit a une résistance de 1,49 mégohm. On arrive, en recherchant si le courant électriq[ue] suit l[a] loi de Ohm, à cette égalité suffisante 12,7 = 13.

LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS par contact frais
SO^4Na^2 de densité 1036	H^2O	Parchemin animal bleui par un séjour dans SO^4Cu et bien lavé plusieurs jours. 1° Epiderme touche H^2O.	— 58	— 27	26 h.	o
Id.	Id.	2° Epiderme touche SO^4Na^2.	— 42	— 18	18 h.	o
Id.	Id.	Papier sulfurisé.	— 52		22 h.	o
Id.	Id.	Feuille de gélatine A.	— 33	— 16	22 h.	o
Id.	Id.	Id.	— 35	— 21	7 h.	o
Id.	Id.	Id.	— 33	— 18	14 h.	o
Id.	Id.	Id. B. très mince.	?	— 4	48 h.	o
Id.	Id.	Dissolution de gélatine A solidifiée sous forme de bouchon.		— 20	24 h.	o
Id.	Id.	Id.	— 51	— 24	10 j.	o
Id.	Id.	Dissolution de gélatine C solidifiée sous forme de bouchon.	— 75		4 j.	o
Id.	Id.	Vessie de porc.	— 35	— 20	24 h.	o
Id.	Id.	Membrane coquillère de l'œuf de poule Côté externe contre H^2O.	— 10	— 1	5 h.	o
Id.	Id.	Lame poreuse d'argile de 2 millimètres d'épaisseur.	— 30		24 h.	o
Id.	Id.	Peau apprêtée[1] (dite de chamois).	— 60 environ			
Id.	Id.	Plusieurs feuilles superposées de papier à filtrer[2] [Expériences faites avec des échantillons différents].	— 20 et plus			o

[1] La peau de chamois permet la filtration facile des liquides. Quand $SO4Na^2$ arrive sous une certaine pr[illegible]on il y a un véritable écoulement de $SO4Na^2$ et le phénomène électrique est nul. Si l'on remue le tube po[illegible]nt la membrane, il se produit un certain feutrage des orifices; la veine disparait et la différence de po[illegible]tiel se montre.

[2] Dans ces essais, la pression de quelques millimètres s'exerce du côté supérieur de la membrane et te[illegible] à faire filtrer SO^4Na^2.

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE
21	SO^4Na^2 de densité 1036	H^2O	Amadou[1]	— 10		
22	Id.	Id.	Peau morte de grenouille[2].	— 60	— 30	25 m.
23	Id.	Id.	Feuille très mince de caoutchouc.	— 5	— 4	24 h.
24	SO^4Na^2 0,01 normale	Id.	Parchemin animal.	— 87		
25	SO^4Na^2 0,02 normale	Id.	Papier sulfurisé.	— 77		30 m.
26	0,01 normale	Id.	Id.	— 82		
27	SO^4Na^2 0,01 normale	Id.	Lame poreuse d'argile.	— 33		
28	SO^4Mg de densité 1016	Id.	Papier sulfurisé.	— 36		
29	SO^4Mg 0,01 normale	Id.	Id.	— 35		
30	Id. densité 1016	Id.	Parchemin animal.	— 35		
31	Id. 0,01 norm.	Id.	Id.	— 17		
32	Id. densité 1016	Id.	Lame de terre poreuse.	— 22		
33	Id. 0,01 norm.	Id.	Lame de terre poreuse.	— 10		
34	KCl de densité 1014	Id.	Papier sulfurisé.	— 37	— 8	
35	KCl 0,01 normale	Id.	Id.	— 91		
36	Id. densité 1014	Id.	Parchemin animal.	— 66		
37	Id. 0,01 norm.	Id.	Id.	— 100		
38	Id. densité 1014	Id.	Lame de terre poreuse.	— 1		
39	Id. 0,01 norm.	Id.	Lame de terre poreuse.	— 30		
40	HCl de densité 1020	Id.	Papier sulfurisé.	— 10		
41	HCl 0,01 normale	Id.	Id.	— 26		
42	Id. densité 1020	Id.	Parchemin animal.	+ 98	+ 83	24 h.
43	Id. 0,01 norm.	Id.	Id.	+ 100		

1 Se conduit comme la peau de chamois.
2 La peau étudiée ne donnait aucun phénomène électrique dans la chaine SO^4Na^2 | peau | SO^4N

LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS par contact frais
HCl de densité 1020	H^2O	Lame de terre poreuse.	+ 19			o
HCl 0,01 normale	Id.	Lame de terre poreuse.	+ 70			o
SO^4H^2 de densité 1020	Id.	Papier sulfurisé.	— 9			o
SO^4H^2 0,01 normale	Id.	Id.	— 30		24 h.	o
Id. densité 1020	Id.	Parchemin animal.	+ 66			o
Id. 0,01 norm.	Id.	Id.	+ 72			o
Id.	Id.	Id.	+ 84	+ 65	25 m.	o
0,10 normale	Id.	Id.	+ 106	+ 66	25 m.	o
0,01 normale	Id.	Id.	+ 94	+ 61	15 h.	o
Id. densité 1020	Id.	Lame de terre poreuse.	+ 20			o
Id. 0,01 norm.	Id.	Lame de terre poreuse.	+ 34			o
Acide oxalique de densité 1031	Id.	Papier sulfurisé.	— 4			o
Acide oxalique 0,01 normale	Id.	Id.	— 14			o
Id. densité 1031	Id.	Parchemin animal.	+ 63			o
Id. 0,01 norm.	Id.	Id.	+ 49	+ 27	20 h.	o
Id. densité 1031	Id.	Lame de terre poreuse.	o			o
Id. 0,01 norm.	Id.	Lame de terre poreuse.	o			o
Id.	Id.	Vessie de porc.	+ 35			o
NaOH normale	Id.	Papier sulfurisé.	— 62	— 38	1 h.	o
Id.	Id.	Parchemin animal.	— 118	— 58	4 h.	o
$FeCy^6K^4$ normale	Id.	Papier sulfurisé.	— 33	— 12	15 m.	o
Id.	Id.	Parchemin animal.	— 60	— 27	20 m.	o
SO^4Cd concentrée	Id.	Papier sulfurisé.	— 35	— 6	8 h.	o
Id.	Id.	Parchemin animal.	— 50	— 11	18 h.	o

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE
	2° Electrolytes mélangés à de faibles quantités d'acides. Membranes diversement traitées.					
66	SO^4Na^2 de densité 1036	H^2O	Parchemin animal lavé après usage dans une chaîne : acide | H^2O.	+ 28	o	29 h.
67	Id.	Id.	Membrane précédente après un lavage de 6 jours.	— 31		Quelques minutes
68	SO^4Na^2 de densité 1036 additionnée de traces de SO^4H^2	Id.	Parchemin animal.	— 7 de suite ; + 14 après 10 minutes ; + 33 après 24 heures.		24 h.
69	SO^4Na^2 de densité 1036	Id.	Parchemin animal plongé 24 heures dans l'acide sulfurique à 1 pour 1000 et rincé à l'eau distillée.	— 50 de suite ; diminue par l'agitation et le repos. Par brassage on a même la polarité positive. Après 24 heures la négativité augmente par l'agitation ; — 40 après 4 jours ; — 45 après 9 jours : — 28 après 25 jours.		25 j.
70	Id.	Id.	Parchemin animal desséché (après lavage) immergé 6 jours dans l'acide sulfurique à 1 p. 1000 et simplement exprimé dans du papier à filtrer.	— 50 de suite ; diminue par l'agitation O après 8 heures ; + 4 après 24 heures. On retrouve le signe négatif : la différence de potentiel s'accroît atteignant — 47 après 17 jours.		17 j.
71	Id.	Id.	Papier sulfurisé immergé plusieurs jours dans l'acide sulfurique à 1 pour 1000 et rincé à l'eau distillée.	— 40 de suite par agitation ; — 48 après 15 minutes par agitation ; — 56 après 24 heures : — 47 après 10 jours (agitation) et par repos — 20.		10 j.
72	Id.	Id.	Papier sulfurisé plongé 2 jours dans une solution de NaOH et exprimé.	+ 80 de suite ; diminue par l'agitation et le repos. Le lendemain on constate — 61 par agitation et — 54 après 6 jours.		6 j.

LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS par contact frais
SO^4Na^2 de densité 1036	H^2O	Parchemin animal desséché après lavage, immergé 6 heures dans Na O H et exprimé.	+ 90 de suite; diminue par l'agitation et le repos. O 1 heure plus tard. Ensuite la négativité apparaît, augmente par l'agitation; — 114 par l'agitation après 3 à 4 jours.		4 j.	o
Id.	Id.	Bouchon de gélatine plongé 9 jours dans l'acide sulfurique à 1 pour 1000 et rincé rapidement	— 90 de suite; diminue par l'agitation; + 25 après 15 heures; + 1 après 2 jours Ensuite on a le signe négatif; — 10 après 14 jours.		14 j.	o
Id.	Id.	Bouchon de gélatine dans la masse duquel on a incorporé environ 1 pour 1000 d'acide sulfurique.	+ 20 environ par agitation. La négativité apparaît après 24 heures, et persiste 3 jours plus tard.		3 j.	o
Id.	Id.	Bouchon de gélatine dans la masse duquel on a incorporé un peu de Na O H	— 91 par agitation; après 4 jours on constate — 34 au repos.		4 j.	o
SO^4Cd concentrée additionnée de 1 pour 100 environ d'acide sulfurique	Id.	Parchemin animal ayant servi déjà à l'essai nº 65.	+ 60	+ 30	15 h.	— 20 envir.
SO^4Cu de densité 1030 environ	Id	Parchemin animal.	Légèrement négatif de suite. Après quelques minutes + 4; + 25 après 14 heures; + 24 après 3 jours.		3 j.	— 25 envir.
Id.	Id.	Parchemin animal ayant séjourné dans la solution SO^4Cu.	Légère négativité pendant quelques minutes. Ensuite on arrive à + 20 environ.		1 h.	— 25

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS

B. — Forces électro-motrices développées par les membranes séparant des électrolytes différents ou des concentrations différentes du même électrolyte.

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS
80	H Cl normale	H Cl 0,001 normale	Papier sulfurisé.	— 4	— 1	47 m.	0
81	Id.	H^2O	Id.	— 12	— 3	14 h.	0
82	Id.	H Cl 0.001 normale	Parchemin animal (épiderme inférieur).	+ 90	+ 33	5 h.	0
83	Id.	H Cl 0,1 normale	Id.	+ 4	+ 3	25 m.	0
84	Id.	H^2O	Id.	> + 100	+ 69	12 m.	0
85	Id.	H Cl 0,1 normale	Parchemin animal (épiderme inférieur).	?	+ 4	28 m.	0
86	Id.	H Cl 0.001 normale	Id.	+ 107	+ 60	28 m.	0
87	Id.	H^2O	Id.	> + 100	+ 70	14 m.	0
88	Id.	K Cl 0,1 normale	Papier sulfurisé.	— 18	— 14	15 m.	0
89	Id.	Id.	Parchemin animal.	+ 7	+ 5	26 m.	0
90	Id.	K Cl 0,01 normale	Id.	+ 71	+ 47	12 m.	—
91	Id.	$Cd\,Cl^2$ 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 4	— 3	8 m.	—
92	Id.	$Cd\,Cl^2$ 0.1 normale	Id.	— 5	— 2	7 m.	0
93	Id.	$Cd\,Cl^2$ 0,01 normale	Parchemin animal.	+ 55	+ 38	10 m.	— 1
94	Id.	$Cd\,Cl^2$ 0.1 normale	Id.	+ 15	+ 11	5 h. 1/2	
95	Id.	SO^4Na^2 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 4 fort	— 2	15 m.	— 3.
96	Id.	SO^4Na^2 0,1 normale	Id.	— 2	— 2	14 m.	— 1
97	Id.	Id. 0,01 norm.	Parchemin animal.	+ 67	+ 30	16 m.	— 3.
98	Id.	Id. 0,1 norm.	Id.	+ 12	+ 7	16 m.	— 1
99	Id.	$Fe\,Cy^6\,K^4$ 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 5	— 3	10 m	— 1

Le circuit a une résistance de 1,140 mégohm, le courant obéit à la loi de Ohm, on trouve 11 = 11,2.

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE	MILLIVOLTS par contact frais
	HCl normale	$FeCy^6K^4$ 0,01 normale	Parchemin animal.	+ 80	+ 38	11 m.	— 4
	Id.	$FeCy^6K^4$ 0,1 normale	Id.	+ 24	+ 10	10 m.	— 3
	Id.	NaOH 0,001 normale	Papier sulfurisé.	— 2	— 1	15 m.	— 3
	Id.	Na O H 0,01 normale	Id.	— 4	— 3	15 m.	— 3 for
	Id.	Id. 0,001 norm.	Parchemin animal.	+ 109	+ 64	27 m.	— 3
	Id.	Id. 0,01 norm.	Id.	+ 93	+ 48	23 m.	— 3 fort
	Id.	SO^4H^2 0,001 normale	Papier sulfurisé.	+ 1 au début	— 1	30 m.	+ 1
	Id.	SO^4H^2 0,1 normale	Id.	— 1	— 1	4 h.	0
	Id.	Id. 0,001 norm.	Parchemin animal.	+ 106	+ 63	16 m.	+ 1
	Id.	Id. 0,1 normale	Id.	+ 16	+ 10	15 m.	0
	SO^4H^2 normale	Id. 0,001 norm.	Papier sulfurisé.	— 3	— 2	10 m.	0
	Id.	Id. 0,1 norm.	Id.	— 2	— 1	6 m.	0
	Id.	Id. 0,001 norm.	Parchemin animal	+ 72	+ 32	20 m.	0
	Id.	Id. 0,01 norm.	Id.	+ 25	+ 17	20 m.	0
	Id.	Id.	Id.	+ 25	+ 15	20 m.	0
	Id.	Id. 0,1 normale	Id.	+ 5	+ 5	20 m.	0
	Id.	H Cl 0,001 normale	Parchemin animal (feuille mince).	+ 61	+ 28	45 m.	+ 1
	Id.	H Cl 0,1 normale	Id.	+ 2	+ 2	25 m.	0
	Id.	SO^4Na^2 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 2	— 1	10 m.	— 1
	Id.	SO^4Na^2 0,1 normale	Id.	— 2	— 2 faible	10 m.	0
	Id.	SO^4Na^2 0,01 normale	Parchemin animal.	+ 32	+ 14	12 m.	— 1
	Id.	SO^4Na^2 0,1 normale	Id.	+ 2	+ 2	17 m.	0
	Id.	KCl 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 3	— 2	16 m.	— 1 faible
	Id.	KCl 0,1 normale	Id	— 3	— 2	23 m.	0
	Id.	KCl 0,01 normale	Parchemin animal (mince).	+ 33	+ 15	16 m.	— 1 faible
	Id.	Id.	Parchemin animal (épais).	+ 40	+ 21	16 m.	— 1 faible
	Id.	KCl 0,1 normale	Parchemin animal (mince).		+ 2	13 m.	0
	Id.	Id.	Parchemin animal (épais).		+ 2	13 m.	0

NUMÉRO	LIQUIDES OPPOSÉS		MEMBRANE	POLARITÉ		DURÉE
128	SO^4H^2 normale	NaOH 0,001 normale	Papier sulfurisé.	— 2	— 1	10 m.
129	Id.	NaOH 0,01 normale	Id.	— 6	— 2	20 m.
130	Id.	Id. 0,001 norm.	Parchemin animal.	+ 47	+ 23	7 h.
131	Id.	Id. 0,01 norm.	Id.	+ 37	+ 25	20 m.
132	NaOH normale	NaCl 0,01 normale	Papier sulfurisé.	— 23	— 13	25 m.
133	Id.	Id.	Parchemin animal.	— 73	— 44	25 m.
134	Id.	HCl normale	Papier sulfurisé.	0 ?		20 m
135	Id.	Id.	Parchemin animal.	De suite on a + 4; — 2 après 3 minutes.	— 11	1 h.
136	$FeCy^6K^4$ normale	SO^4Cu	Papier sulfurisé.	— 80	— 50	35 m.
137	Id.	Id.	Parchemin animal.	— 85	— 29	6 h.

Résumé analytique des observations. — Introduites en [1] dans une chaîne liquide symétrique pour les concentrations

$$MR \mid M'R' \mid MR$$
[1]

les membranes donnent le plus souvent naissance à un phénomène électrique.

Voici les faits principaux découlant de mes expériences :

TABLEAU A

1° *Electrolytes purs.* — Les membranes ayant deux faces dissemblables (membranes organisées) donnent, en général, des valeurs différentes pour le phénomène électrique, suivant la face qui est au contact de l'eau distillée. La force électromo-

trice atteint sa plus grande valeur quand c'est la face lisse qui prend contact avec l'eau.

Cela ressort nettement des expériences 1 à 7 *bis* sur le parchemin animal. Je l'ai vérifié également dans le cours de ces recherches sur les peaux : de chamois, de grenouille (morte).

Quand une membrane n'a pas d'organisation structurale, de dissymétrie, le phénomène est indépendant de la face touchant H^2O. C'est ce que j'ai vu maintes fois pour le papier sulfurisé, le papier à filtrer, les bouchons de gélatine ;

2° La position relative de la membrane et des liquides MR | H^2O a une grande importance pour la production du phénomène.

La membrane étant horizontalement placée, le phénomène présente toute sa netteté quand le liquide le plus dense est situé au-dessus de la membrane. C'est la position habituelle utilisée pour mes expériences. Le phénomène disparaît assez rapidement, comme je l'ai dit déjà, quand H^2O est au-dessus de la membrane.

Le phénomène dépend de l'état de pureté des couches liquides avoisinant les deux faces du diaphragme. Dans la première position le liquide le moins dense s'élève après la traversée du septum dans MR loin de la membrane ; les couches salines denses s'échappant de la cloison sont, vers le bas, également chassées de la membrane, par la pesanteur. Dans l'autre position, MR après avoir traversé la cloison s'accumule au-dessus d'elle ; la membrane perd contact avec H^2O et la différence de potentiel tend vers O.

Cette influence de la pureté des couches liquides au contact de la membrane explique facilement le rôle du déplacement du tube en U supportant la membrane, de l'agitation de H^2O : il y a renouvellement de liquide pur au niveau du diaphragme et la différence de potentiel s'accroît.

3° *Avec les sels neutres* utilisés, toutes les membranes employées dans ces recherches se sont conduites, à l'intensité près, de la même façon.

Le côté MR membrane est toujours *négatif.*

Pour un sel neutre donné, la force électromotrice constatée varie avec la membrane. (Voir par exemple les 23 premières expériences.)

Pour une membrane et un sel donnés, elle dépend aussi de la concentration de la dissolution saline. C'est ce que montrent bien en particulier les essais avec : KCl, SO^4Mg, etc., nos 28 à 39.

4° *Avec les acides*, les membranes étudiées se conduisent très différemment. Le côté : MR membrane, est toujours négatif pour le papier sulfurisé.

Il est toujours positif pour le parchemin animal, la vessie de porc.

Il s'est montré positif avec les acides : sulfurique, HCl ; neutre avec l'acide oxalique quand la membrane était constituée par une lame de terre poreuse.

5° *Avec* NaOH. — Le papier sulfurisé, le parchemin animal se sont montrés nettement négatifs.

En somme, avec H^2O et un électrolyte pur, le phénomène développé par une membrane dépend en particulier pour le signe et l'intensité : *a)* de la nature de la membrane ; *b)* de la nature et de la concentration de MR ; *c)* de la position relative de la membrane et des liquides H^2O, MR[1].

2° *Electrolytes additionnés de traces d'acide. Membranes diversement traitées.* — Dans la première partie de ce travail on a vu que l'introduction d'une couche d'acide en [1] entre $SO^4Na^2 \mid H^2O \mid SO^4Na^2$ donnait à SO^4Na^2 correspondant la
[1]
polarité négative ; la polarité positive était constatée quand on utilisait une couche alcaline.

On vient de voir ci-dessus que, lorsqu'une membrane sépare

[1] M. Chanoz, Recherches expérimentales sur l'action des membranes dans les chaînes liquides (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 17 juillet 1905).

H^2O d'un acide, le côté acide-membrane est *positif* avec le parchemin animal, la vessie de porc et je puis ajouter : la peau de grenouille, la gélatine etc. Avec le papier sulfurisé, la polarité est au contraire négative ; elle est négative également avec le papier à filtrer ainsi que je m'en suis assuré.

Elle est positive pour tous les diaphragmes avec NaOH.

Guidé par ces constatations, on peut dire ce qui suit :

α. Parchemin animal. — 1° La membrane *imprégnée* de $SO^4 H^2$ se conduit dans la chaîne comme une simple couche acide pendant les premiers instants de l'expérience. La polarité est négative (essais n°s 69, 70). A mesure que par brassage ou diffusion la couche diminue, le phénomème diminue d'intensité, arrive à 0 puis *change de signe.*

La membrane est alors comparable à celles des essais :

N° 66 qui avant d'être utilisée pour le contact $SO^4 Na^2$ | H^2O a servi pour un contact : acide | H^2O.

N° 68 qui, neuve, sert dans la liaison $SO^4 Na^2$ acide | H^2O et donne après quelques minutes le signe positif.

N° 77 reliant SO^4Cd acide | H^2O. Cette membrane dans l'essai 65 était *négative* avec SO^4Cd | H^2O.

N°s 78 et 79 reliant SO^4Cu | H^2O, c'est-à-dire reliant H^2O et un sel hydrolysé contenant SO^4H^2.

Ainsi donc le parchemin animal confère au sel adjacent le signe positif, à une certaine période au moins de l'essai, dans des circonstances très distinctes :

a) Quand la membrane a été antérieurement imprégnée d'acide. Le signe positif est immédiat lorsque la membrane a subi un certain lavage ; il ne se montre au contraire qu'après une période de négativité si la membrane est encore imprégnée fortement de la dissolution acide.

Dans ces circonstances, la positivité dure un temps plus ou moins long et l'on retrouve la négativité ordinaire de la chaîne

$$SO^4Na^2 \mid \underset{[1]}{H^2O} \mid SO^4Na^2$$

ayant une membrane en [1], mais avec une moindre intensité.

b) Quand la membrane réunit à H^2O un sel acide, que son acidité résulte d'un mélange, ou de l'hydrolyse du sel considéré (n°s 68, 77, 78, 79).

Si la dose d'acide est faible : n 68 (mélange SO^4Na^2 et acide SO^4H^2) n°s 78 et 79 (SO^4Cu faiblement hydrolysé), le signe positif n'apparaît pas immédiatement ; il est précédé d'une certaine période de négativité faible.

Quand la dose d'acide devient plus forte dans le mélange (n° 77 comparé à 78 et 79) le signe positif apparaît de suite.

Notons pour terminer que, dans le cas de solution acide, la polarité positive, quand elle s'est montrée, persiste pendant toute la durée de l'expérience.

2° Le parchemin animal imprégné de NaOH et placé dans la chaîne SO^4Na^2 | H^2O se conduit d'abord comme une couche NaOH. Le côté sel correspondant est positif. Après quelque temps, et plus rapidement par brassage, la couche alcaline se dissipe, le phénomène vient à zéro. On retrouve la polarité négative habituelle avec une forte intensité.

β. *Bouchons de gélatine.* — Les faits se présentent et s'expliquent pour la gélatine comme pour le parchemin animal.

1° Quand une certaine dose d'acide est fixée sur la gélatine, cette membrane joue, un certain temps, le rôle de couche intermédiaire acide : le côté est d'abord négatif. Plus tard, on retrouve la polarité positive qui diminue, disparaît, puis l'on a de nouveau la négativité normalement donnée par la gélatine pure dans la liaison : SO^4Na^2 | H^2O.

Si l'acidité n'est pas trop forte (n° 75), on a d'emblée le signe positif. Il disparaît ensuite et l'on retrouve la polarité négative normale.

2° Pour une alcalinité moyenne, on a d'emblée le signe négatif, sans passer par la polarité positive du début caractéristique, comme on l'a vu dans l'essai 73 avec le parchemin, d'une couche NaOH intercalée entre SO^4Na^2 | H^2O.

γ. *Papier sulfurisé.* — Le papier sulfurisé conférant la négativité à tout corps pur : MR qu'il sépare de H^2O ne montre

pas de particularités, après action des acides ; c'est ce que prouve l'essai n° 71. Le côté sel attenant à la membrane est négatif.

Quand l'imprégnation par NaOH est forte, on constate au début l'influence de la couche alcaline : le côté membrane dans la chaîne est positif. Puis, dans la suite, la négativité de règle apparaît (n° 72).

Des essais faits sur la gélatine, le parchemin animal, résulte donc que la force électro-motrice constatée dans mes chaînes et liée à la présence de la membrane dépend nettement en plus des conditions déjà indiquées de l'action prépondérante de certaines substances contenues en faible quantité dans la dissolution MR ou ayant agi antérieurement sur elle[1].

TABLEAU B.

Acides reliés à acides. — Les essais 80 à 87 ; 106 à 117. montrent les faits suivants :

1° Tandis que la production d'une surface fraîche entre deux dissolutions inégalement concentrées ne produit aucune force électro-motrice dans nos chaînes (première partie du mémoire) l'introduction d'une membrane entre ces dissolutions donne naissance à une différence de potentiel notable.

Le phénomène électrique nul, quand la membrane[2] sépare deux portions de la même dissolution, s'accroît avec la différence des concentrations *m*, *n* des solutions de l'acide $\underset{[m]}{MH} \mid \underset{[n]}{MH}$

La force électromotrice est maxima quand l'une des concentrations est nulle : H^2O distillée.

a) Avec le papier sulfurisé, on observe la polarité négative pour le côté acide concentré :

[1] M. Chanoz, Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaînes liquides (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 24 juillet 1905).

[2] Voir p. 65 la restriction concernant les membranes organisées *vivantes*.

Pour la dissolution HCl normale, on a :

— 12 millivolts par agitation dans H^2O
— 4 » » HCl 0,001 normale.

Pour la dissolution SO^4H^2, on a :

— 3 millivolts par agitation dans SO^4H^2 0,001 normale.
— 2 » » SO^4H^2 0,01 normale.

b) Le parchemin animal confère le signe positif à la solution concentrée.

Pour la dissolution HCl normale, on a :

+ 90 à + 107 environ par agitation dans HCl 0,001 normale.
+ 4 » » HCl 0,1 normale.

Pour les dissolutions SO^4H^2 normale, on a :

+ 72 millivolts environ par agitation dans SO^4H^2 0,001 normale.
+ 25 » » SO^4H^2 0,01 normale.
+ 5 » » SO^4H^2 0,1 normale.

2° L'écoulement d'un acide dans un autre donne un phénomène de quelques millivolts. La réunion de deux acides par une membrane donne un phénomène en général plus important. La grandeur du phénomène s'atténue de plus en plus, quand les concentrations des deux solutions tendent à être les mêmes.

a) Le papier sulfurisé donne seulement 1 millivolt pour HCl normale | SO^4H^2 0,1 normale.

b) Le côté de plus grande concentration se montre positif avec le parchemin animal.

Pour :

HCl	normale et	SO^4H^2	0,001	normale on a	+ 106	environ millivolts.
HCl	»	»	0,1	»	+ 16	»
SO^4H^2	»	HCl	0,001	»	+ 61	»
SO^4H^2	»	»	0,1	»	+ 2	»

Acides reliés à bases. — Une surface fraîche : acide | base engendre dans mes chaînes liquides une différence de potentiel qui diminue avec la différence des concentrations. Elle n'atteint que quelques millivolts pour des concentrations très différentes

[essai n° 129 et première partie du mémoire]. Le côté acide est négatif.

1° Avec le papier sulfurisé, le côté acide est négatif, comme dans le cas de l'écoulement. La valeur de la force électro-motrice est voisine de celle obtenue par formation d'une surface fraîche: n° 102, 103, 128, 129;

2° Avec le parchemin animal, le côté acide est positif. Pour une solution acide donnée, la force électromotrice décroît quand la concentration de NaOH augmente.

N°					Millivolts	
102	HCl normale avec	NaOH	0,001 normale donne		+ 109	par agitation
103	HCl	»	NaOH 0,01	»	+ 93	»
130	SO^4H^2	»	NaOH 0,001	»	+ 47	»
131	SO^4H^2	»	NaOH 0,01	»	+ 37	»

Acides reliés à sels. — Dans une chaîne liquide, un acide est négatif quand, par écoulement dans un sel, il produit un phénomène électrique; ce phénomène atteint seulement quelques millivolts.

a) L'acide se montre négatif quand on utilise le papier sulfurisé.

N°					Millivolts	
88	HCl normale avec	KCl 0,1	normale	donne	—18	par agitation
92 et 91	HCl	»	$CdCl^2$ 0,1 et 0,01	»	— 4 à — 5	»
95	HCl	»	SO^4Na^2 0,01	»	— 4	»
96	HCl	»	SO^4Na^2 0,1	»	— 2	»
99	HCl	»	$FeCy^6K^4$ 0,01	»	— 5	»
118 et 119	SO^4H^2		SO^4Na^2 0,1 et 0,01 »	»	— 2	»
122 et 123	SO^4H^2		KCl 0,01 et 0,1	»	— 3	»

b) Le côté acide, suivant la règle ordinaire, se montre positif avec le parchemin animal. Pour une dissolution acide donnée, la force électro-motrice décroît quand la concentration saline augmente.

N°				Millivolts	
—				—	
90	HCl normale	avec KCl 0,01	normale donne	+ 71	par agitation
89	HCl	» KCl 0,1	»	+ 7	»
93	HCl	» $CdCl^2$ 0,01	»	+ 55	»
94	HCl	» $CdCl^2$ 0,1	»	+ 15	»
97	HCl	» SO^4Na^2 0,01	»	+ 67	»
98	HCl	» SO^4Na^2 0,1	»	+ 12	»
100	HCl	» $FeCy^6K^4$ 0,01	»	+ 80	»
101	HCl	» $FeCy^6K^4$ 0,1	»	+ 24	»
120	SO^4H^2	» SO^4Na^2 0,01	»	+ 32	»
121	SO^4H^2	» SO^4Na^2 0,1	»	+ 2	»
124 à 127	SO^4H^2	» KCl 0,01	»	+ 33 à + 40	
	SO^4H^2	» KCl 0,1	»	quelques millivolts	

Base reliée à sel alcalin. — Une solution normale NaOH reliée à une dissolulion NaCl 0,01 normale se montre négative avec le papier sulfurisé (— 23 millivolts) et avec le parchemin animal (— 73 millivolts).

En résumé : il résulte de toutes ces observations que l'introduction d'une membrane n'est pas sans action dans les chaînes liquides. Elle crée dans la chaîne une force électro-motrice parfois importante.

Le signe de la différence de potentiel dans une chaîne donnée dépend de la nature de la membrane. La différence de potentiel pour un liquide et une membrane donnés dépend de la nature et de la concentration du deuxième liquide. Elle est en général maximum quand le deuxième liquide est de l'eau pure ; elle est nulle si le second liquide est identique au premier; la valeur de la force motrice est d'autant plus faible que les deux liquides ont des concentrations plus voisines.

Enfin, il est net que des traces d'acide, ayant agi antérieurement ou agissant dans une dissolution saline sur une membrane de liaison, impriment en général à la marche du phénomène une allure particulière caractérisant l'action de l'acide. Il est possible que d'autres substances que les acides perturbent le phénomène donné par une membrane parfaitement

propre et des liquides absolument purs, mais les conditions de cette étude surtout qualitative ne permettent pas de l'apprécier avec certitude.

IV. Essai d'interprétation des faits. — I. Il n'est pas actuellement possible de donner une explication complète de tous les résultats que nous venons de passer en revue. Mais la notion de différence de potentiel au contact permet de se faire une idée approchée de l'action des membranes au contact de liquides qu'elles séparent.

Considérons deux liquides au contact : H^2O et HCl dilué par exemple. L'acide chlorhydrique diffusera peu à peu dans l'eau. Les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{Cl}$ sont des particules indépendantes qui se déplacent avec des vitesses différentes caractéristiques, dans le sens des concentrations décroissantes. $\overset{+}{H}$ étant le plus rapide ira dans l'eau constituer le front de diffusion de l'acide et, du fait des charges positives transportées par ces ions, l'eau deviendra positive, la solution d'acide étant négative.

Mais les ions $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Cl}$, situés à une distance qui dépend de leurs vitesses de migration constituent par leurs charges électriques inverses un véritable champ électrostatique. Sa direction est telle qu'il tend à retarder les ions $\overset{+}{H}$ et à accroître la vitesse des ions les moins rapides $\overset{-}{Cl}$. Il s'établit un véritable équilibre dans lequel les ions, situés à une distance initiale régie par leur différence de vitesse de migration, sont déplacés à partir de cet instant avec la même vitesse. L'attraction électrostatique et, par suite, la différence de potentiel persisteront jusqu'à obtention de l'homogénéité des deux liqueurs.

D'après cette explication due à Nernst[1], c'est donc la vitesse inégale de migration des ions qui constitue la cause de la différence de potentiel au contact de deux dissolutions inégalement concentrées, le signe de la dissolution étendue étant le même que celui de la charge de l'ion le plus rapide.

[1] D'après M. Max le Blanc, *Traité d'Electrochimie*, p. 212, 1904.

Dans une chaîne symétrique à contacts directs :

$$MR \mid H^2O \mid MR$$
[1]

les différences de potentiel au contact opposées l'une à l'autre dans le circuit se compensent : il n'y a pas de phénomène électrique dans la ligne (MR étant supposé pur non hydrolysable). Quand une membrane bien lavée imprégnée de MR est placée entre MR | H^2O formant le contact [1], un courant électrique apparaît dans le circuit et varie avec la membrane choisie.

Il est difficile dans de semblables conditions d'admettre que la membrane est un milieu conducteur ; par suite, il faut nécessairement faire intervenir une action spéciale du diaphragme s'exerçant sur les agents producteurs de la différence de potentiel au contact, c'est-à-dire, sur les ions de MR et créant de la sorte une certaine dissymétrie qui provoque le phénomène électrique constaté.

Ce qui importe pour la différence de potentiel, c'est le rapport des vitesses de migration des ions. Si la membrane réduisait la vitesse de chaque ion dans la même proportion, il n'y aurait pas de dissymétrie créée dans la chaîne. On est par suite amené à supposer, ou bien qu'un seul ion est intéressé, retardé ou avancé par la membrane, ou bien encore que tous les deux sont modifiés à la fois dans leurs vitesses, mais dans des proportions différentes.

Une pareille hypothèse n'a rien d'excessif ; la membrane constituant un milieu physiquement différent de l'eau, il est parfaitement admissible que les ions s'y propagent avec des vitesses distinctes de celles qu'ils possèdent dans ce dernier milieu et que le rapport des vitesses de migration des ions diffère dans l'eau et dans la membrane.

Pour ne pas revenir sur chaque cas particulier, nous diviserons en deux catégories les membranes actives utilisées dans les chaînes : MR' | H^2O | MR

1° Les membranes qui confèrent la polarité négative aux dissolutions adjacentes de sels neutres et alcalis, la polarité positive aux dissolutions d'acides, ou de sels acides (par mélange ou hydrolyse);

2° Les membranes qui confèrent toujours le signe négatif aux dissolutions d'électrolytes qu'elles séparent de l'eau.

Pour les membranes de la deuxième catégorie : papier sulfurisé, papier à filtrer, tout se passe comme si elles diminuaient la vitesse relative de l'anion pour tous les électrolytes.

Quand il s'agit de sels neutres, d'alcalis, les membranes de la première catégorie — les plus nombreuses (parchemin animal, gélatine, vessie, peaux, lame poreuse utilisée, etc...) — paraissent diminuer la vitesse relative de l'anion. Elles diminuent au contraire la vitesse relative du cathion quand on opère avec les acides.

Une semblable explication est applicable à tous les cas où MR est un liquide pur non hydrolysable opposé à l'eau distillée, ou à une dissolution de MR de concentration différente. Dans le cas de chaînes MR | M'R', la différence de potentiel au contact est difficile en général à établir *a priori;* on ne peut donc pas vérifier si l'explication est acceptable. Quoi qu'il en soit, les résultats expérimentaux conservent toute leur valeur.

II. L'apparition des précipités donne naissance, ainsi que je l'ai prouvé, à un phénomène électrique appréciable, dans certaines circonstances : quand ce précipité constitue une sorte de membrane continue séparant les deux liquides qui la produisent. La fragilité de pareilles membranes ne m'a pas permis à ce jour de faire des essais variés en nombre suffisant pour être très affirmatif. J'ai cependant, sur ces membranes, l'opinion provisoire suivante : elles arrêtent certains ions qui les chargent, les électrisent comme le veut *M. W. Ostwald* pour les membranes hémiperméables.

V. Applications. — Puisque la présence d'un diaphragme, d'une membrane, entre deux liquides perturbe la valeur de la

différence du potentiel au contact, il est bien évident que l'emploi d'une membrane de liaison dans les chaînes liquides est théoriquement mauvais. Cependant, pratiquement, on pourra se servir de membranes dans des cas particuliers, en commettant une erreur négligeable.

Nous avons vu, en effet, que la force électromotrice développée par une membrane donnée était le plus faible possible quand les liquides étaient placés, le moins dense au-dessus de la membrane, le plus dense au-dessous. En réalisant cette disposition, on diminuera donc les causes d'erreur.

D'autre part, j'ai montré que l'action de la membrane était d'autant plus marquée que les concentrations des liquides réunies MR | M'R' étaient plus différentes, que cette action devenait très petite pour des concentrations fortes (normales environ) et très voisines. Il en résulte donc que, dans ces cas spéciaux, la membrane pourra être employée sans amener de perturbations notables dans le contact liquide.

CHAPITRE II

Phénomènes électriques pendant l'osmose des liquides.

I. HISTORIQUE. — 1° Durant ses très nombreuses expériences sur ce qu'il nomme les « phénomènes électro-capillaires », M. E. BECQUEREL[1] fait en particulier la constatation suivante :

Du papier à dialyser sépare deux liquides : eau et dissolution saline ; dissolutions salines, acide et base, etc. Deux morceaux de platine convenablement préparés plongent respectivement dans les liquides et sont réunis à un galvanomètre sensible. Dans ces conditions, il constate une force électromotrice dans le circuit; elle se modifie dans le temps, varie par agitation de la membrane avec une baguette de verre et reprend par le repos sa valeur antérieure.

2° M. E. DOUMER[2] recherche si l'osmose des liquides s'accompagne d'un phénomème électrique. Il monte une expérience analogue à celle de M. BECQUEREL, remplaçant le galvanomètre par un électromètre capillaire, le papier à dialyser par de la baudruche. Il constate aussi dans ces conditions une force électro-motrice.

Une autre expérience est instituée où le septum provoquant l'osmose est supprimé : un phénomène électrique se montre dans cette simple expérience de diffusion. M. DOUMER relate que « l'intensité relative du courant électrique (de l'osmose) paraît être à peu près la même que celle produite par la diffusion » et que la légère différence quelquefois constatée

[1] *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, XXXVIII, XL, XLI.

[2] M. E. Doumer, Étude sur l'osmose des liquides (*Thèse de médecine de Bordeaux*, 1881).

« semble tenir à l'action chimique des substances (dissoutes) sur la membrane ».

Malgré les résultats de ces essais insuffisants pour trancher catégoriquement la question[1] et sans nouvelle expérimentation — à ma connaissance du moins — on admet que les phénomènes électriques de l'osmose se produisent à chaque instant dans notre organisme (M. Bordier[2]) que les phénomènes électro-capillaires ont des conséquences importantes en biologie (M. Onimus[3]).

3° D'après M. Bordier, le « courant électrique que l'on peut mettre en évidence pendant l'osmose est le résultat des actions capillaires dont la membrane est le siège pendant que les molécules l'imbibent ; ces actions capillaires consistent surtout en des variations de tension superficielle subies par l'un et l'autre liquide à travers le septum poreux. Il suffit, pour comprendre la production d'électricité par ces actions capillaires, de rappeler l'expérience suivante : si on fait écouler, par un tube de verre très effilé plongeant dans de l'eau acidulée, du mercure goutte à goutte, et que l'on relie l'eau acidulée et le mercure du tube à un galvanomètre très sensible on voit, au moment où une goutte de mercure se forme à l'extrémité du tube effilé, se produire une déviation du galvanomètre. Cette déviation est le résultat d'une modification de la tension superficielle du mercure. »

Or, on admet en physique que deux liquides très miscibles au contact sont séparés par des couches de transition. Ils ne présentent pas de surface commune, nette, rigide, douée de polarité par couche double d'Helmholtz ; ils sont incapables d'engendrer le phénomène classique de Lippmann présenté par le mercure dans les liquides ou un liquide dans un autre non miscible[4].

[1] M. Chanoz, Note préliminaire sur les phénomènes électriques de l'osmose (*Société médicale des hôpitaux de Lyon*, juin 1905).

[2] H. Bordier, *Actions moléculaires dans l'organisme* (p. 53-54).

[3] E. Onimus, *Traité d'électricité médicale*, p. 25, 1888.

[4] Voir Krouchkoll, Variations des constantes capillaires des surfaces : eau,

Malgré cela, pour M. Bordier, « ce sont les variations de la tension superficielle des liquides qui entraînent la production du courant électrique (de l'osmose)... »

4° Etonné d'une pareille explication fournie, pour un phénomène non nettement constaté, et frappé de l'importance attribuée par certains auteurs en biologie à cette question des courants électriques occasionnés par les membranes, je fus amené à m'occuper des phénomènes électriques de l'osmose.

II. But du travail. — Je me suis proposé de savoir : 1° Si pendant l'osmose ordinaire avec membrane perméable, apparaît un phénomène électrique, et 2° si ce phénomène varie de signe, d'intensité avec le flux de liquide constaté dans l'expérience, flux qui est, on le sait, la résultante des effets d'endosmose et d'exosmose.

Principe de la recherche. — Dans leurs essais avec membranes, MM. Becquerel, Doumer, faisaient en somme la chaîne suivante : Pt | H^2O | Solution | Pt
[1]
ayant en [1] la membrane considérée.

Indépendamment du soi-disant « phénomène électrique de l'osmose » le circuit possède les différences de potentiel suivantes : Pt | Solution ; H^2O | Solution ; Solution | Pt.

C'est la somme de ces quatre quantités que l'on mesure. Mais si cette somme n'est pas nulle — et les auteurs ont constaté qu'elle ne l'était pas — cela n'implique pas nécessairement l'idée que le premier facteur « phénomène électrique de l'osmose », est différent de zéro. Pour le savoir, il faudrait déterminer, d'autre part, ou annihiler l'influence des trois autres facteurs.

Une deuxième expérience faite sans membrane donnerait théoriquement évidemment *l'effet de la membrane* par différence entre les résultats des deux expériences : de simple diffusion et d'osmose. Mais, en particulier, l'emploi du platine ne permet pas toujours, dans des expériences distinctes, de comp-

éther, etc., sous l'influence d'une force électromotrice (*Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 303).

ter sur la constance des différences de potentiel : Pt | solution : Pt | H^2O qui varient avec l'état de polarisation du métal.

Pour résoudre la question, je m'étais tracé le programme suivant.

Faire la chaîne : Solution $\underset{[1]}{|}$ H^2O $\underset{[2]}{|}$ solution, réunie à un appareil de mesure par des électrodes liquides impolarisables convenablement choisies. Vérifier qu'aucune force électromotrice[1] n'apparaît dans la ligne quand les liquides sont directement au contact en [1] et [2]. Introduire alors la membrane d'un côté de la chaîne en [1] par exemple. Le phénomène électrique constaté à ce moment mesurerait, dans les conditions de l'expérience, l'effet de la membrane intercalée.

Méthode expérimentale: *1° Etude du phénomène électrique.* — La recherche et la mesure du phénomène électrique ont été faites comme il est dit, dans le chapitre précédent, à propos de l'étude des membranes dans les chaînes liquides.

2° *Etude du phénomène osmotique.* — Pour déterminer le sens et l'intensité de l'osmose, on faisait une expérience parallèle, à la même température, avec les mêmes liquides et un osmomètre de dimensions notables formé d'un morceau de membrane de 48 centimètres carrés environ, taillé dans la feuille qui avait fourni le fragment pour l'essai électrique.

L'osmomètre renfermant 100 centimètres cubes de la solution MR soumise à l'expérience était plongé dans l'eau distillée jusqu'à égalité des niveaux à l'intérieur et à l'extérieur. Après un certain temps (quelques heures), on pratiquait la mensuration de la dissolution placée dans l'osmomètre. L'osmose est, suivant l'habitude, dite positive quand le volume liquide s'est accru ; elle est négative si le volume a diminué.

Mes essais ont porté sur des dissolutions de saccharose et d'électrolytes : sels neutres, acides, sels hydrolysés ou neu-

[1] C'est en voulant réaliser ce premier essai que je fus amené à découvrir la production dans les chaînes liquides symétriques pour les concentrations du phénomène électrique lié à l'existence d'une surface fraîche de contact. [Première partie du Mémoire].

tres additionnés de traces d'acides. Je me suis servi des : papier sulfurisé et parchemin animal comme septum séparant la dissolution placée au-dessus de la membrane de l'eau distillée au-dessous.

III. Résultats. — Sans donner d'indications numériques inutiles pour ma démonstration, je résume dans le tableau suivant les principaux faits constatés.

DISSOLUTION opposée à l'eau distillée	SEPTUM provoquant l'osmose	SIGNE de l'osmose	POLARITÉ de la solution membrane
Saccharose.	Parchemin animal.	+ (intense).	—
	Papier sulfurisé.	+ (intense).	—
Saccharose additionnée de quelques gouttes de H Cl.	Parchemin animal.	+ (intense).	+
	Papier sulfurisé.	+ (intense).	—
Sels neutres NaCl; SO^4Na^2; KCl; SO^4Cd (très faiblem[t] hydrolysé)	Parchemin animal.	+ Forte, diminue avec la concentration de la dissolution.	—
	Papier sulfurisé.	+	—
Acides en solutions concentrées.	Parchemin animal.	+ (Faible).	+
	Papier sulfurisé.	+ (Faible)	—
Acides dilués.	Parchemin animal.	— (Faible).	+
	Papier sulfurisé.	+ (Faible).	—
Sels neutres avec des traces d'acides : $SO^4Na^2 + SO^4H^2$ etc.	Parchemin animal.	+ Forte avec les solutions concentrées employées.	+
	Papier sulfurisé.	+	—
Sels hydrolysés : SO^4Cu. Ou faiblement hydrolysés et additionnés de traces d'acides : $SO^4Cd + SO^4H^2$.	Parchemin animal.	+	+
	Papier sulfurisé.	+	—

De ces essais, il résulte que dans les conditions de ces expériences d'osmose, il se développe un phénomène électrique. Il s'agit d'une force électromotrice, parfois importante, présentant des particularités : variations, durée, sur lesquelles j'ai déjà insisté précédemment à propos de l'action des membranes dans les chaînes liquides.

Le phénomène électrique pour des liquides donnés a un signe qui dépend de la membrane.

Avec les acides de concentrations différentes, le courant osmotique change de sens si l'on utilise du parchemin animal. Mais, dans tous les cas, la différence de potentiel conserve son signe.

Enfin, sans que l'osmose change de sens, on constate que l'addition de traces d'acide aux liquides inverse la direction de la force électromotrice dans le cas du parchemin animal.

IV. Conclusion. — La conclusion suivante s'impose par suite. Le phénomène électrique qu'une détermination correcte peut déceler durant une expérience d'osmose n'est nullement en rapport simple avec le sens et l'intensité du flux liquide constaté. Ce phénomène dépend seulement, comme on l'a dit precédemment, de l'action élective de la membrane sur les ions de la dissolution[1].

[1] Dans le cas d'un essai avec la dissolution sucrée on a pu mettre en évidence un phénomène électrique, en modifiant la chaîne pour diminuer sa résistance ohmique. Le phénomène est dû à des traces de matières salines qui souillent la dissolution sucrée.

CHAPITRE III

De l'action des rayons X sur l'osmose des liquides.

Historique. — On[1] a cru observer une certaine action des rayons X sur l'osmose dans les circonstances suivantes : Un osmomètre à parchemin animal formé d'un tube à entonnoir ou d'un entonnoir ordinaire ajouté à un tube de verre capillaire ou de 5 millimètres de diamètre, est rempli d'une solution de sucre à 30 pour 100 ou saturée ou de sel marin concentré. L'osmomètre plonge dans l'eau que contient une caisse en bois paraffiné.

Les rayons X fournis par un tube Monell actionné par une machine statique Bonetti en ébonite arrivent sur la membrane de bas en haut après avoir traversé le fond de la caisse paraffinée.

L'auteur observe l'ascension du liquide dans le tube vertical de l'osmomètre durant des temps égaux avec et sans rayons X. Il trouve que dans des expériences de 30, 10, 30 minutes, l'ascension tombe de 6 à 3, de 40 à 27, de 27 à 16 mm. 5 sous l'influence du tube de Crookes actionné par la machine électrique. Le phénomène se produit que l'on ait ou non interposé un écran d'aluminium entre le tube de Crookes et la caisse renfermant l'osmomètre.

L'auteur conclut en disant que le ralentissement du phénomène ne peut être attribué qu'à l'influence des rayons X; qu'il est dû probablement à l'action perturbatrice de ces rayons « sur les phénomènes électro-capillaires dont le parchemin est le siège pendant l'osmose ».

[1] M. H. Bordier, Action des rayons X sur l'osmose (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 21 février 1898).

Bien que les résultats précédents n'aient jamais été vérifiés par d'autres auteurs que je sache, ils sont volontiers dans les sciences médicales acceptés comme exacts[1].

La nature des recherches faisant l'objet de ce mémoire m'a conduit à répéter ces expériences.

Recherches personnelles. — I. *Dispositif expérimental.* — A. *Cuve à eau :* J'utilise une caisse parallélipipédique en sapin de 28,5 centimètres de long sur 15 de large et 11,5 de haut. Le fond de la caisse est aminci dans la région centrale pour obtenir une épaisseur de bois de 1 millimètre environ. A chaud, on coule dans la caisse de la paraffine pure qui, sur les parois, forme une couche de revêtement d'environ 2 millimètres d'épaisseur. Ce vaisseau *étanche* reposant sur un tabouret à chaque extrémité est garni d'eau distillée sur une hauteur d'environ 9 centimètres, pour recevoir l'osmomètre rempli de liquide.

B. *Osmomètre :* Après divers tâtonnements, j'ai utilisé définitivement les appareils suivants :

1° Une *cloche en verre* de 185 centimètres cubes ouverte largement à la partie inférieure est terminée en col pour recevoir un bouchon à l'autre bout. La grande ouverture est obturée par le septum que l'on tend mouillé et ligature avec un lien de caoutchouc passant dans une gouttière creusée à l'extérieur de la cloche près du rebord inférieur. La membrane a une surface totale de 48 centimètres carrés environ.

L'orifice supérieur est fermé par un bouchon de liège que traverse un tube de verre de 15 millimètres environ de diamètre et 7 centimètres de long, surmontant le bouchon de 1 centimètre environ.

[1] MM. Lépine et Boulud dans leur travail « Action des rayons X sur la nutrition » rappellent les expériences précitées *(Lyon Médical,* p. 954, 1903*)*.

M. Nogier base son opinion de l'action des rayons X sur les tissus, sur l'expérience en question, Thèse de médecine de Lyon, n° 177, p. 373, 1904.

M. Guilleminot dans son *Précis d'électricité médicale*, 1905, parle de « l'expérience importante » de M. Bordier, mettant en évidence l'action retardatrice des rayons X sur l'osmose.

C'est à ce tube en verre que l'on adapte, au moyen d'un raccord de caoutchouc, le tube en verre où se fera l'ascension liquide.

2° *Tube.* Ce tube en verre de 1 mètre de long environ a un diamètre intérieur de 1 millimètre. Ce tube que l'on change fréquemment est en général préalablement lavé à l'acide azotique, à l'eau distillée et séché soigneusement pour éviter les arrêts d'ascension par accrochage du ménisque. Une bande de papier divisé au millimètre était fixée à la cire sur le tube en verre décrit et permettait de repérer à chaque instant la position du liquide dans l'appareil. Le tube mobile grâce à sa liaison avec la cloche au moyen du tube en caoutchouc, pouvait être facilement dans l'espace fixé dans telle position qui semblait convenable. On pouvait de cette façon modifier la sensibilité de l'appareil en passant de la position verticale à l'horizontale. Le plus ordinairement dans mes derniers essais le tube était incliné à 40 degrés environ sur l'horizon. Dans de pareilles conditions j'avais, avec les solutions concentrées utilisées (sucre, sel marin), des déplacements de liquide atteignant facilement 10 millimètres par minute dans certaines expériences.

Un deuxième osmomètre a été utilisé dans mes essais ; il ne différait du précédent que par la eapacité de la cloche, 105 centimètres cubes au lieu de 185, et la surface du septum, 27,3 centimètres carrés au lieu de 48 environ.

C. *Production des rayons X.* — Pour obtenir les rayons X plusieurs sources électriques ont été utilisées :

1° Une bobine d'induction Carpentier de 35 centimètres d'étincelle, actionnée par du courant continu dérivant au moyen d'un réducteur de potentiel d'une ligne industrielle à 125 volts. Le moteur-interrupteur de l'appareil laissait passer dans le primaire de la bobine 20 ampères environ (mesurés pendant l'arrêt de l'interrupteur).

2° Une machine statique Bonetti à 6 plateaux d'ébonite de 55 centimètres de diamètre.

3° Une machine statique genre Bonetti à 12 plateaux d'ébonite de 55 centimètres de diamètre. Cette machine entraînée par un moteur électrique — comme la précédente d'ailleurs — débite considérablement.

Pour les essais successifs qui ont été faits en deux séries à un an d'intervalle, j'ai employé de nombreux tubes de résistances différentes : tubes de Muret ; tubes régénérables à potasse, à mica (Muller, Drissler), tube osmo-régulateur Villard.

On peut dire que l'on a utilisé dans ces recherches toute la gamme des rayons X actuellement employés.

D. *Marche d'une expérience.* — On remplit la cloche avec la solution utilisée. Le bouchon muni de son tube de verre et du caoutchouc l'accompagnant est introduit dans l'orifice supérieur de la cloche. Le liquide s'élève dans le tube en caoutchouc. On porte la cloche dans l'eau de la caisse paraffinée, on la fixe, la membrane étant à 2 centimètres environ du fond, soit en soutenant le col de la cloche par la pince d'un support, soit en faisant reposer les bords de cette cloche sur des cales de verre, de charbon, etc.

Cela fait, on immobilise en bonne position le tube armé de sa graduation sur papier, puis on remet, s'il y a lieu, de l'eau dans la caisse pour recouvrir le bouchon de la cloche. A ce moment, le niveau du liquide est dans le tube à 3 centimètres environ au-dessus du niveau extérieur.

Préalablement, on a disposé au-dessous de la caisse et à quelques centimètres d'elle un tube de Crookes en relation avec la machine électrique de haut voltage utilisée.

De minute en minute on note l'ascension du liquide pendant *n* minutes sans rayons X ; pendant *n* minutes avec rayons X, et cela un certain nombre de fois.

Dans quelques expériences, les dispositions étaient prises pour faire un essai sans excitation du tube de Crookes, la machine électrique fonctionnant cependant. Ceci avait pour but d'étudier l'influence des trépidations du moteur sur l'appa-

·eil osmotique mal assujetti dans certaines déterminations du lébut de ces recherches.

II. Résultats expérimentaux. — De mes très nombreux ·ssais, qu'il me paraît inutile de détailler, découlent les ren-eignements suivants :

A. *Osmose sans rayons X.* — 1° Au début d'une expérience, a vitesse d'ascension s'accroît pendant un certain temps 20 minutes environ), puis demeure à peu près stationnaire vant de décroître.

Avec un tube non minutieusement lavé, l'ascension mesurée e minute en minute est très irrégulière. Même avec un tube ussi bien lavé que possible on n'arrive pas à une régularité ·arfaite de la vitesse d'ascension. On trouve parfois des diffé-ences de l'ordre de 1/20 d'une minute à l'autre et pour des ·ériodes de quelques minutes.

2° Les trépidations de l'appareil osmotique occasionnées ans certains essais par le moteur de la machine électrique, uoique faibles, ont souvent provoqué des perturbations dans ı hauteur d'ascension du liquide atteignant facilement 1/4. ;es variations ne se produisent pas quand l'appareil est par-ıitement isolé.

B. *Osmose avec rayons X.* — En employant un tube bien ettoyé, évitant les trépidations communiquées à l'osmomètre, tilisant des rayons X de pouvoir pénétrant divers et sous des ıtensités variées, je n'ai jamais constaté de modifications dans ı hauteur d'ascension du liquide comparables à celles indi-uées par M. H. Bordier. Les variations observées (de l'ordre u 1/20) sont d'ailleurs tantôt dans un sens, tantôt de sens pposé.

III. Conclusion. — De très nombreuses expériences ne m'ont ımais permis de constater une action retardatrice des ·ayons X sur l'osmose.

TABLE DES MATIÈRES

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 41305.



Etude stratigraphique sur le Jurassique inférieur du Jura méridional, par Attale Riche, docteur ès sciences, chef des travaux de geologie, 2 pl. hors texte *(Fasc. 10)*. . . . . **12** fr.

Etude expérimentale sur les propriétés attribuées à la tuberculine de M. Koch, faite au laboratoire de médecine expérimentale et comparée de la Faculté de Médecine, par M. le professeur Arloing, M. le Dr Rodet, agrégé, et M. le Dr Courmont, agrégé, avec 4 planches en couleurs. *(Fasc. 11)* . . . . **10** fr.

Histologie comparée des Ebénacées dans ses rapports avec la Morphologie et l'histoire généalogique de ces plantes, par Paul Parmentier, professeur de l'Université, avec 4 planches hors texte. *(Fasc. 12)* . . . . **4** fr.

Recherches sur la production et la localisation du Tanin chez les fruits comestibles fournis par la famille des Pomacées, par Mlle A. Mayoux, élève de la Faculté des Sciences, 2 planches hors texte. *(Fasc. 13)* . . . . **3** fr.

Etude sur le Bilharzia hæmatobia et la Bilharziose, par M. Lortet, doyen de la Faculté de medecine, et M. Vialleton, professeur à la Faculté de medecine de l'Université de Montpellier, 8 planches hors texte et 8 figures dans le texte. *(Fasc. 16)* . . . . **10** fr.

Monographie de la Faune lacustre de l'Eocène moyen, par Frédéric Roman, docteur ès sciences, préparat. de géologie à l'Université de Lyon, avec 3 fig. et 3 pl. hors texte. (I, *Fasc. 1er*) . **5** fr.

Etudes sur le Polymorphisme des Champignons, influence du milieu, par Jean Beauverie, docteur ès sciences, prépar. de botan. Faculté des Sciences de Lyon, avec 75 gr. dans le texte. (I, *Fasc. 3*). **7** fr.**50**

L'Homme quaternaire dans le Bassin du Rhône, *Etude géologique et anthropologique*, par Ernest Chantre, docteur ès sciences, sous-directeur du Muséum, avec 74 figures dans le texte (I, *Fasc. 4*) . . . . **6** fr.

La Botanique à Lyon avant la Révolution et l'histoire du Jardin botanique municipal de cette ville, par M. Gérard, professeur à la Faculté des Sciences, avec 9 fig. dans le texte et 1 pl. hors texte. *(Fasc. 23)* . . . . **3** fr. **50**

Physiologie comparée de la Marmotte, par le Dr Raphaël Dubois, professeur à la Faculté des Sciences, avec 119 figures et 125 planches hors texte, *(Fasc. 25)*. . . . . **15** fr.

Etudes sur les terrains tertiaires du Dauphiné, de la Savoie, et de la Suisse occidentale, par H. Douxami, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Lyon, avec 6 planches hors texte et 31 figures. *(Fasc. 27)* . . . . **6** fr.

Recherches physiologiques sur l'appareil respiratoire des oiseaux, par J.-M. Soum, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Bordeaux, avec 40 figures dans le texte. *(Fasc. 28)* . . . . . **3** fr. **50**

Resultats scientifiques de la campagne du « Caudan » dans le golfe de Gascogne (août-septembre 1895), par R. Kœhler, professeur de zoologie à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 26)*.

Fascicule I. 1 vol. in-8° avec 6 pl. . . . . **6** fr.
Fascicule II. 1 vol. in-8° avec 11 pl. . . **6** fr.
Fascicule III. 1 vol. in-8° avec 21 pl. . . . **20** fr

Anatomie pathologique du système lymphatiq[ue] dans la sphère des néoplasmes malins, par Dr C. Regaud, chef des travaux, et le Dr F. Ba[r]jon, préparateur d'anatomie générale et d'histo[logie] à la Faculté de médecine (Mémoire couron[né] par l'Académie de medecine), avec 4 pl. h[ors] texte. *(Fasc. 33)* **5**

Recherches stratigraphiques et paléontologiq[ues] dans le Bas-Languedoc, par Frédéric Rom[an], docteur ès sciences, préparateur de géologie à [la] Faculté, avec 40 figures dans le texte et 9 pl[an]ches hors texte. *(Fasc. 34)*. **8**

Étude du champ électrique de l'atmosphère, [par] Georges Le Cadet, docteur ès sciences, assist[ant] à l'Observatoire de Lyon, 3 fig. et 10 pl. dan[s le] texte. *(Fasc. 35)* **6**

Les formes épitoques et l'Évolution des Cirratuli[ens] par Maurice Caullery, maître de confér. à [la] Faculté des Sciences, et Félix Mesnil, chef [de] Laboratoire à l'Institut Pasteur, 6 pl. hors te[xte] *(Fasc. 39)*. . . . . **7** fr.

Etude géologique et paléontologique du Carboni[fère] inférieur du Mâconnais, par A. Vaffier, doc[teur] en medecine et docteur ès sciences, avec 11 figu[res] et 12 planches hors texte. (I, *Fasc. 7*). . **8**

Contributions à l'Embryologie des Nématodes, [par] A. Conte, docteur ès sciences, prépar. de [zoo]logie à l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 8*). **5**

Contributions à l'étude des larves et des méta[mor]phoses des diptères, par C. Vaney, docteu[r ès] sciences, agrégé des sciences naturelles, chef [des] travaux de Zoologie à l'Université de L[yon]. (I, *Fasc. 9*) **6**

Contribution à l'étude de la classe des Nymphéin[ées], par J.-B.-J. Chifflot, docteur ès sciences n[atu]relles, licencié ès sciences physiques, chef [des] Travaux de Botanique à la Faculté des scien[ces], sous-directeur du Jardin botanique de la V[ille], avec 214 figures intercalées dans le te[xte]. (I, *Fasc. 10*) . . . . **7** fr

Monographie géologique et paléontologique des [Cor]bières orientales, par Louis Doncieux, doc[teur] ès sciences, Collaborateur auxiliaire au servic[e de] la carte géologique de France, avec 69 fig[ures] dans le texte, 7 planches hors texte et une [car]te géologique. (I, *Fasc. 11*) **8**

Contribution à l'étude des composés diazoamidés, [par] Louis Meunier, docteur ès sciences, chef des [tra]vaux de chimie à la Faculté des sciences de l'[Uni]versité de Lyon. (I, *Fasc. 13*) . . . . .

Etude stratigraphique et paléontologique su[r la] Zone à Lioceras concavum du Mont d'Or lyon[nais], par Attale Riche, docteur ès sciences, ch[argé] d'un cours complémentaire de Géologie à la [Fa]culté des sciences de l'Université de Lyon, 7 figures dans le texte et 11 planches hors [texte] (I, *Fasc. 14*) . . . . **7** fr

Catalogue descriptif des Fossiles nummulitique[s de] l'Aude et de l'Hérault — Première par[tie] Montagne noire et Minervois, par Louis Donci[eux], docteur ès sciences, préparateur-adjoint au [la]boratoire de géologie de la Faculté des scie[nces] de Lyon ; en collaboration avec MM. J. Mi[quel] et J. Lambert, avec 3 figures dans le text[e et] 5 planches hors texte (I, *Fasc. 17*) . .

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 41305

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
NOUVELLE SÉRIE
I. *Sciences, Médecine.* — Fascicule 19.

MINÉRALOGIE

DES DÉPARTEMENTS

DU RHONE ET DE LA LOIRE

PAR

Ferdinand GONNARD
Ingénieur des Arts et Manufactures.

Avec 31 figures intercalées dans le texte





LYON
A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Rue Gentil, 4

PARIS
LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE et FILS
19, Rue Hautefeuille

1906

